





跀 書

カラーフィルター用緑色顔料、緑色顔料分散体、感光性着色組成物、カラー フィルター、及び、液晶パネル

技術分野

5

10

20

25

本発明は、カラーフィルター用緑色顔料、当該緑色顔料を含有するカラーフィ ルター用の顔料分散体及び感光性樹脂組成物、及び、それらを用いたカラーフィ ルター及び、液晶パネルに関する。

背景技術

液晶パネルは表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶化合 物を封入して薄い液晶層を形成した構造をとる。このような液晶パネルを組み込 15 んだ液晶表示装置は、液晶パネルの液晶駆動側基板により液晶層内の液晶配列を 電気的に制御して表示側基板の透過光又は反射光の量を選択的に変化させるこ とによって表示を行う。

液晶パネルには、スタティック駆動方式、単純マトリックス方式、アクティブ マトリックス方式など種々の駆動方式があるが、近年、パーソナルコンピュータ 一や携帯情報端末などのフラットディスプレーとして、アクティブマトリックス 方式又は単純マトリックス方式の液晶パネルを用いたカラー液晶表示装置が急 速に普及してきている。各駆動方式には、それぞれ幾つかの駆動モードがあり、 例えばアクティブマトリックス方式の場合には、TN、IPS、VA等の駆動モ ードが存在し、駆動モードによってカラーフィルターの層構成は変化する。

図1は、アクティブマトリックス方式の液晶パネルの一構成例である。液晶パ ネル101は、表示側基板であるカラーフィルター1と液晶駆動側基板であるT FTアレイ基板2とを対向させて1~10μm程度の間隙部3を設け、当該間隙



15

20

部3内に液晶Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。 カラーフィルター 1 は、透明基板 5 上に、画素間の境界部を遮光するために所定 のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために 複数の色(通常、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色)を所定順序に配列し 5 た画素部7又は最近ではホログラムを利用した画素部とが、透明基板に近い側か らこの順に積層された構造をとっている。通常、各画素は、色材を感光性樹脂組 成物に分散及び/又は溶解させた感光性着色樹脂組成物を基板上に塗布し、フォ トリソグラフィーによりパターン形成される。この場合、この感光性着色樹脂組 成物は、ポジ型でもネガ型であってもどちらでも良い。TNモードでは画素部フ 又は保護膜8の上に透明電極膜9が設けられる。IPSモードでは画素部の上に 保護膜8が設けられ、透明電極膜9は透明基板5の画素部7とは反対面に形成さ れることがある。また、IPSモードでは、ブラックマトリックス層は樹脂ブラ ックマトリックスが必須となる。VAモードでは画素部7又は保護膜8上に透明 電極が形成され、この透明電極はパターン形成されている場合もある。特にMV Aモードでは、プロトリュージョンと呼ばれる突起物が透明電極 9 上に形成され る。

一方、TFTアレイ基板2は、透明基板上にTFT素子を配列し、透明電極膜 を設けた構造をとっている(図示せず)。また、カラーフィルター1及びこれと 対向するTFTアレイ基板2の内面側には配向膜10が設けられる。通常、TF Tアレイ基板2の外面側に光源としてバックライトが設置される。そして、各色 に着色された画素の背後にある液晶層が、バックライトからの光透過率を制御す ることによってカラー画像が得られる。バックライトには、主として3波長管と 呼ばれる蛍光管やLEDが使われる。3波長管を使用した光源の1つであるF1 〇光源の波長分布を標準光源Cの波長分布と共に図フに示す。

25 セルギャップを維持する方法としては、図1に示すように間隙部3内にスペー サーとしてガラス、アルミナ又はプラスチック等からなる一定サイズの球状又は 棒状の粒子状スペーサー11を多数散在させ、カラーフィルター1とTFTアレ イ基板2とを貼り合わせ、液晶を注入する方法、或いは図2に示すように、カラ



ーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層 6 が形成されている位置と重り合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー 1 2 を形成する方法がある。

上記構造のカラーフィルターを組み込んだ液晶表示装置においては、各色に着 色され、所定のパターンに配置された画素それぞれの背後にある液晶層の光透過 率を制御することによってカラー画像が得られる。

液晶表示装置(LCD)は省エネ、省スペースと言う利点を有することから、 従来のCRTモニターに代わるディスプレーとして注目され、OA機器やパーソ ナルコンピューターのモニターとして現在、急速に普及しつつある。

10 インターネットや携帯電話の普及により、文字情報のみならず、映像や画像が配信されることによって、パーソナルコンピューターのモニター、プリンター、デジタルカメラ、スキャナー等のメディアを通して画像のやり取りをするようになり、各アプリケーションの適合性をとった色空間・色再現の共通の規格が必要になった。この画像信号伝送方式の規格化の代表的なものとしては、sRGB(国際標準規格IEC61966-2-1)がある。

マルチメディアモニターの色再現域を決定するのは受像機の三原色(受像三原色)の色度である。sRGB規格の液晶モニターの三原色は、XYZ表色系における色度座標 x 及び y について下記のように定められている。

赤: x = 0. 64; y = 0. 33

20 緑: x = 0. 30; y = 0. 60

青:x=0.15;y=0.06

また、近年では液晶パネルの値下がりから液晶カラーテレビの普及が加速している。しかしながら現状では、CRTに匹敵する表示性能を液晶カラーテレビに持たせることは非常に困難である。

25 カラーテレビでは、(1)撮像(カラーカメラ)、(2)伝送、(3)受像(受像機)のプロセスを通じて、被写体の形、動き、色相が画像画面上に再現され、色相も含めた画像信号の伝送方式が規格化されている。この方式の代表的なものにNTSC(National Television System Committee)とEBU(European Bro



20

25

adcasting Union)がある。NTSCは日本、アメリカ、カナダ等においてテレビ放送を行う方式、規格として採用されており、EBUはヨーロッパにおいて採用されている。

カラーテレビの色再現域を決定するのは受像機の三原色(受像三原色)の色度であり、カラーカメラが持つべき分光特性もこれによって定まる。NTSC規格の受像三原色は、XYZ表色系における色度座標×及びyについて下記のように定められている。

赤:x=0. 67;y=0. 33

緑: x = 0.21; y = 0.71

10 青: x = 0. 14; y = 0. 08

一方、EBU規格の受像三原色は、下記のように定められている。

赤: x = 0.64: y = 0.33

緑:x=0.29;y=0.60

青: x=0. 15: v=0. 06

x = X/(X+Y+Z) であり、y = Y/(X+Y+Z) であり、X. Y. ZはXYZ表色系における3刺激値である。

しかしながら、カラーテレビが優れた表示性能を発揮するためには色再現域が上記規格を満たしていると共に画面が明るいことも必要であり、透過率が充分に高いことが求められる。CRTの蛍光体では、色再現域を広げすぎると透過率が極端に低下する。そのため、現状のCRTカラーテレビでは、必要な透過率を確保するために色再現域を犠牲にしており、NTSC規格の表示可能空間と比較して75%程度に抑えられている。

液晶カラーテレビにCRT並みの表示性能をもたせるためには、やはり、色再 現域がカラーテレビの表示規格を満たしていると共に、透過率も充分であること が求められる。広い色再現域と高透過率を実現するためには、光源の分光特性及 びカラーフィルターの色再現能力の組み合わせが重要である。

光源スペクトルはバックライトメーカーごとに輝線位置が異なるが、おおよそ 545nmにピークを持っており、副輝線がその前後の波長に存在する。このた



10

15

20

25

め高透過カラーフィルターでは545nm及びその周辺の透過率が高い顔料が 求められる。高色純度カラーフィルターでは主輝線のみに透過率を持っているよ うな半値幅が狭い顔料が求められる。このため、カラーフィルターにも高透過用、 広色再現域用という二つの開発要素及び需要がある。

カラーフィルターの緑色画素に関しては、広い色再現域において高い透過率を確保するために、黄味が強い緑を発色できることが求められる。各規格の中では、マルチメディアモニター対応のSRGB規格では特に黄味が強い緑色画素が求められる。テレビ対応のNTSC、EBU規格でも黄味が強い緑色画素が求められるが、SRGB規格に比べると青味寄りの緑色の設定になっている。ところが、どの表示規格を採用する場合でも、一種類の緑色顔料だけで、充分な色再現域を確保できるレベルまで三原色の緑色に近く且つ明度の高い緑色画素を形成することは、非常に困難である。そこで、充分な色再現域において、充分な透過率を確保するためには、副輝線の透過を低く抑え、緑色の波長である545nm付近に高い透過を持つ緑色顔料を中心に透明性の高い黄色顔料を組み合わせて用いて充分に発色させ、顔料の総使用量を抑えながらも高い着色力で、透明性の高い 画素を形成することが望まれる。

カラーフィルターの緑色画素には、従来より緑色顔料として、主に、塩素化銅フタロシアニン顔料からなるC. I. ピグメントグリーンフ(以下、PG7)と臭素化銅フタロシアニン顔料からなるC. I. ピグメントグリーン36(以下、PG36)が用いられている。PG7は、緑としての着色力が高いが青味が強すぎるため、sRGB、NTSC、EBU規格の画素の緑色にするには多量の黄色を混色する必要がある上、透過率が低いため、PG7を中心に緑色画素を形成すると暗いカラーフィルターとなる。一方、PG36は、比較的黄味よりの分光透過率スペクトルを示し、半値幅が広くピークトップ付近の分光透過率幅が広いため、副波長領域の輝線も透過することから非常に高い透過率を示すが、着色力が低い。従って、色座標上の着色力が高い領域(高濃度領域)を表示する緑色画素を形成しようとすると、PG36の顔料使用量が多くなり、画素としては透過率が低くなる。高透過率を確保するために黄色顔料を高濃度にして色座標を黄色方



10

15

20

25

向へずらす方法もあるが、黄色顔料の使用量が多くなるため、顔料の総使用量が多くなる。従って、PG7やPG36のような従来のハロゲン化銅フタロシアニン顔料に替わる顔料が求められていた。

一般的に、感光性着色組成物(感光性着色レジスト)中の顔料配合割合が増えると、画素の透明度が落ち、透過率を上げにくくなる。また、カラーフィルター形成用感光性着色組成物中の顔料配合割合が増えると、分散剤の配合割合も増え、バインダーや現像成分等の製膜性に関与する成分の配合割合が相対的に少なくなる。バインダーや現像成分が少なくなると、画素の微細パターン形成能や物性に悪影響を招くという問題がある。また、着色力が低い顔料を用いる場合には、感光性着色組成物中の顔料配合割合を抑えると、膜厚を厚くして着色しなければならない。膜厚が厚くなる場合にも、画素の微細パターン形成能や物性に悪影響を招くという問題がある。

例えば、画素の微細パターンをいわゆる顔料分散法で作製する場合には、微細パターン形成能に関して、残さが無いこと、異物が残らないこと、解像度が高いこと、現像後形状が正確であること、膜厚が均一であること等の性能が求められる。

残さとは、現像後に本来残ってはならない部分に残った着色物のことであり、 顔料や分散剤が多い等の理由で現像性が悪い場合に生じやすい。異物は、感光性 着色組成物中の硬化成分が少ない場合に画素の一部が欠けたり、現像成分が少な く剥離現像で生じた着色片が付着する等の原因で生じる。解像度を向上させるた めに、液晶駆動方式の進歩からカラーフィルターにも従来のストライプパターン 等と異なり曲線部分や角が多いパターンが登場しており、このような複雑なパタ ーンであっても正確に形成する必要がある。

現像後形状は、感光性着色組成物の感光性が悪い場合には逆台形(逆テーパー 形)になるという問題がある。現像後形状が逆台形になると、現像時の水圧等で 画素上部が欠けやすくなるために上記した異物の発生原因となる。さらに、逆台 形の皮膜は、耐熱性が低い場合には、ヒサシ状に張り出た部分が熱で垂れ下がっ てポストベイク後に空孔を形成する場合がある。この空孔は、表示品質を落とす



10

15

20

のみならず、解像度を下げる。また、液晶パネル組みで熱がかかって空孔の部分 が破裂すると液晶を汚染する。

膜厚の均一性は、個々の画素レベルでは大きな問題にならない。しかし、コスト削減の目的で基板サイズは拡大の一途をたどっておりメートルクラスにも適用されるようになってきた。その場合、ガラス中央と端部で膜厚が異なると色がばらつくために不良品となる。

また、出来あがった画素の物性に関しては、硬度、弾性、不純物の溶出性等の性能が求められる。

高色純度液晶表示装置を形成するためには、表示品質を落とす球状スペーサーを用いずに、開口部領域に選択的に柱状スペーサーを設けることが望ましい。しかし、いくら高硬度の柱状スペーサーを形成しても画素やブラックマトリックスの硬度や弾性率が劣っていると、下地の変形によってセルギャップの均一性が損なわれてしまう。

このため、画素といえども硬度や弾性率が高いことが求められる。しかし、感 光性着色組成物中の顔料配合や分散剤の配合割合が大きくなり、それに伴ってバインダー量が少なくなると、画素に充分な硬度や弾性率を持たせることができない。

画素からの不純物溶出は、液晶汚染を招く原因となる。液晶は少量の導電性不純物が混じるだけでスイッチ機能を果たさなくなるため、カラーフィルターから導電性分子が液晶層に溶け出さないことが重要である。しかし、画素に用いる顔料や分散剤には導電性分子が不純物として含まれていることが多い。そのため膜の架橋密度を上げて緻密な網目で分子を捕獲することで不純物の溶出を抑えることが重要である。

一方、特開2002-131521号公報には、中心金属がVO、AI-Z、 又はIn-Z(Zはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基又はアリールオキシ基 を表す)のフタロシアニン系顔料を少なくとも1種類含有するカラーフィルター 用組成物が記載されている。また、特開2002-162515号公報には、色 材としてC. I. ピグメントグリーン7及び/又はC. I. ピグメントグリーン



10

15

20

25

36を含有するカラーフィルター用組成物において、さらに、該組成物に含まれる C. I. ピグメントグリーン 7 及び C. I. ピグメントグリーン 36 より長波長の最大透過率波長を有する フタロシアニン系顔料を含むカラーフィルター用組成物が記載されているが、上記フタロシアニン顔料は、 C. I. ピグメントグリーン 7 及び/又は C. I. ピグメントグリーン 36 に混合して用いられるものである。

また、本願の最先の優先日よりも後に公開されたものとして、以下の3件の特許文献がある。特開2002-250812号公報には、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料及び中心金属がMg、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Snからなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料からなる緑色着色料を含み、且つ該ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が緑色着色料の全量を基準として1~80モル%である、カラーフィルター用着色組成物が開示されているが、上記ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料もハロゲン化銅フタロシアニンに混合して用いられるものである。

特開2003-161821号公報には、顔料と、更に中心金属のないフタロシアニン系化合物及び銅以外の中心金属を有するフタロシアニン系化合物よりなる群から選ばれる1種又は2種以上のフタロシアニン系化合物を含有するカラーフィルター用組成物が記載されているが、上記フタロシアニン系化合物は比較的少量用いられることが記載されている。

特開2003-161827号公報には、緑色画素部が(1) フタロシアニン分子1個当たり8~16個のハロゲン原子がフタロシアニン分子のベンゼン環に結合したハロゲン化金属フタロシアニン顔料を含有し、且つ(2)可視光の全域での分光透過スペクトルにおいて520~590nmに最大透過率を示すことを特徴とするカラーフィルターが記載されている。

しかしながら、色再現域が広く且つ透過率が高いカラーフィルターを形成する 目的を充分に満足する、着色力に優れ且つ透過率が高い緑色顔料、及び感光性着 色組成物は未だ知られていない。



10

本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その第一の目的は、従来の緑色顔料では表示できない色度座標を表示でき、緑色としての着色力に優れ青味が強すぎず、且つ透過率が高いカラーフィルター用緑色顔料を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、上記緑色顔料を用いて、色再現域が広く、且つ 透過率が高いカラーフィルターを形成できる感光性着色組成物を提供すること にある。

また、本発明の第三の目的は、上記緑色顔料を用いて、比較的少量の顔料で各 規格の緑色画素に近づけ、反応性成分の配合割合が高く、製版性に優れる感光性 着色組成物を提供することにある。

また、本発明の第四の目的は、上記緑色顔料を用いて、黄色顔料の混合量が少なくても充分に黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素を形成できる感光性着色組成物を提供することにある。

また、本発明の第五の目的は、上記緑色顔料と更に特定の緑色顔料を組み合わ 15 せて用いて、より薄い膜厚で上記第二から第四の目的を達成できる感光性着色組 成物を提供することにある。

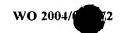
また、本発明の第六の目的は、上記緑色顔料を用いて、上記感光性着色組成物を調製するのに適した顔料分散体を提供することにある。

また、本発明の第七の目的は、上記感光性着色組成物を用いて緑色画素を形成 20 した、色再現域が広く且つ透過率の高いカラーフィルター及び、当該カラーフィ ルターを用いた液晶パネルを提供することにある。

発明の開示

25 本発明に係る緑色顔料はフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10 光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で囲 まれる×y色度座標領域を表示できることを特徴とする。

(方程式1)



 $y = 2.640 \times x + 0.080$

但し方程式1において、0.180< x < 0.230

(方程式2)

 $y = 5261.500 \times x^{4} - 6338.700 \times x^{3} + 2870.400 \times x^{2} - 580.730 \times x + 44.810$

5 但し方程式 2 において、0.230 < x < 0.350

(方程式3)

10

20

25

 $v = -36.379 \times x^{3} + 37.410 \times x^{2} - 13.062 \times x + 1.907$

但し方程式3において、0.180< x < 0.350

前記フタロシアニングリーン顔料は、380~780nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長(Tmax)が500~520nmであることが好ましい。

臭素化亜鉛フタロシアニンからなる緑色顔料は、上記方程式 1 、2 及び 3 で囲まれる × y 色度座標領域を表示することができ、本発明の緑色顔料として好ましく用いられる。

15 前記臭素化亜鉛フタロシアニンは、上記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域を表示する点から、1分子中に臭素を平均13個未満含有することが好ましい。

上記本発明に係る緑色顔料は、当該緑色顔料単独で塗膜化し、F10光源で測色する時に、CIEのXYZ表色系において上記方程式1、2及び3で囲まれる xy色度座標領域を表示することができ、従来の緑色顔料では表示できなかった色度座標領域の緑色を発色し、従来の緑色顔料を用いる場合よりも色再現領域を広げることができる。また、本発明の緑色顔料は着色力に優れるので、従来の臭素化銅フタロシアニン顔料(PG36)を用いる場合と比べて、少ない量で規格に定められた緑色に近づけることができるため、膜厚を薄くすることができ、製版性が向上してフォトリソグラフィーで微細形状を形成しやすくなる。また、本発明の緑色顔料は透過率が高いので、本発明の緑色顔料を用いてカラーフィルターを形成する場合には、塩素化銅フタロシアニン顔料(PG7)を用いる場合と比べて、カラーフィルターの光の透過性が上がるため、強いバックライトが必要



10

15

20

なくなり、液晶パネルのコストアップや消費電力の増加を抑えることができる。 感光性着色組成物を調製する前に、上記本発明の緑色顔料を予め顔料分散体に 調製し、得られた顔料分散体と感光性成分を混合してもよい。本発明の緑色顔料 として、平均一次粒子径が 0.01~0.1μmの臭素化亜鉛フタロシアニン緑 色顔料を用いる場合には、着色樹脂等への分散性が特に良好である。

本発明に係るカラーフィルター用感光性着色組成物は、硬化反応に関与する反応性成分、上記本発明の緑色顔料を含む1又は2以上の着色成分を含有する。

上記感光性着色組成物は、少ない顔料で充分な発色性が得るために上記本発明に係るカラーフィルター用緑色顔料を主顔料として用いることが好ましく、上記着色成分中に上記本発明に係るカラーフィルター用緑色顔料を30質量%より多く含むことが好ましい。また、上記着色成分中の緑色顔料の全量を基準として前記カラーフィルター用緑色顔料を50質量%以上含むことが好ましい。

また、本発明に係るカラーフィルター用感光性着色組成物は、硬化反応に関与する反応性成分、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式4、5及び6で囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種を少なくとも含む着色成分を含有する。

(方程式1)

 $y = 2.640 \times x + 0.080$

但し方程式1において、0.180<x<0.230

(方程式2)

 $y = 5261.500 \times x^4 - 6338.700 \times x^3 + 2870.400 \times x^2 - 580.730 \times x + 44.810$ 但し方程式 2 において、0.230 < x < 0.350

(方程式3)

 $y = -36.379 \times x^{3} + 37.410 \times x^{2} - 13.062 \times x + 1.907$



但し方程式3において、0.180<x<0.350 (方程式4)

 $y = 8.000 \times x - 1.513$

但し方程式4において、0.260<x<0.270

5 (方程式5)

15

20

25

(方程式6)

y = -1051.300× x ⁴+1176.900× x ³-450.880× x ²+62.131× x -0.836 但し方程式 5 において、0.260 < x < 0.350

 $y = 5746.700 \times x^{4} - 7310.300 \times x^{3} + 3493.200 \times x^{2} - 744.610 \times x + 60.251$

10 但し方程式6において、0.270<x<0.350

上記第二の緑色顔料は、当該緑色顔料単独で塗膜化する時に、CIEのXYZ表色系において上記方程式4、5及び6で囲まれる×y色度座標領域を表示することができ、強い黄みを帯びながら着色力が高く、且つ透過率が高い緑色を発色する。上記第二の緑色顔料は、従来のハロゲン化銅フタロシアニン顔料では表示できなかった色度座標領域の黄味が強い緑色を発色することができるため、従来の緑色顔料を用いる場合よりも黄味領域へ色再現域を広げることができ、調色のための黄色顔料の量を減らすことができる。更に、上記第二の緑色顔料はPG36に比べて着色力が高いので、PG36を用いる場合と比べて少ない量で規格に定められた緑色に近づけることができる。

従って、上記第一の緑色顔料と上記第二の緑色顔料を適宜選択して組み合わせて用いると、色再現域が広く、且つ透過率が高いカラーフィルターを形成できる感光性着色組成物、及び/又は、比較的少量の顔料で各規格の緑色画素に近づけ、反応性成分の配合割合が高く、製版性に優れる感光性着色組成物、及び/又は、黄色顔料の混合量が少なくても充分に黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素を形成できる感光性着色組成物を、より薄い膜厚で達成することができる。

中でも、上記第一の緑色顔料及び上記第二の緑色顔料において、フタロシアニングリーン顔料の中心金属が同じであることが、相性が良い、すなわち、同様の分散剤系にすることができるため混合したときに分散安定性が良好になり、発色



10

15

20

25

が良好になる点から好ましく、更に上記第一の緑色顔料及び上記第二の緑色顔料が臭素化亜鉛フタロシアニンであることが着色力及び透過率が高くなる点から好ましい。特に、前記第一の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンが 1分子中に臭素を平均 13 個未満含有し、前記第二の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンが 1分子中に臭素を平均 13 個以上含有することが好ましく、中でも前記臭素化亜鉛フタロシアニンの平均一次粒子径が 0.01~0.1 μ m であることが好ましい。

本発明に係るカラーフィルター用感光性着色組成物は、前記反応性成分(a) に対する前記着色成分以外の非反応性成分(b)の質量比(b/a)が0.45 以下であることが好ましい。

上記感光性着色組成物は、上記本発明に係る緑色顔料を用いるため少ない顔料で充分な発色性が得られるので、顔料及び顔料を分散させるための分散剤の使用量を減量し、相対的に反応性成分の量を多くすることができる。そのため、光硬化性が良好となって、硬化後の塗膜硬度、硬化後の塗膜弾性、膜厚均一性、現像時の画素パターン欠損抑制、残渣減少、現像性改善、硬化後の塗膜架橋密度向上、塗膜の薄膜化等の諸物性に優れた緑色画素が得られる。

上記感光性着色組成物は、顔料/ビヒクル比が 0.25~1.0というような 高濃度型感光性着色組成物としては非常に少ない顔料でも充分に高濃度型に対 応できる発色が得られ、高濃度で且つ透明性の高い緑色画素を形成できる。

また、緑色画素を形成するために、上記感光性着色組成物には緑色顔料と共に、 少なくとも黄色顔料を含有させることができる。この場合、緑色顔料に対する黄 色顔料の質量比(黄色顔料/緑色顔料)を 1. 6以下というような黄色顔料の少 ない条件でも充分な発色性が得られるので、黄色顔料の使用量も減らすことがで きる。

本発明に係るカラーフィルターには、上記本発明の緑色顔料を含有する緑色画素が設けられる。この緑色画素は、上記本発明の感光性着色組成物を用いて作成できる。

上記緑色画素は、膜厚が 2. 7 μ m以下にして単一画素で F 1 0 光源で測色し



10

20

25

た時に、CIEのXYZ表色系において×座標が $0.21 \le x \le 0.30$ 、y座標が $0.55 \le y \le 0.71$ 及び刺激値Yが $29 \le Y$ の範囲の色空間を表示できる。従って、他の色の画素と組み合わせることによって広い色再現領域を確保できると共に、膜厚が薄くても透過率が非常に大きい。

また、上記緑色画素は、少なくとも第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式4、5及び6で囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種を含有する場合には、単一画素でF10光源で測色した時に膜厚が2.5μm以下であり、且つ、CIEのXYZ表色系においてx座標が0.25≦x≦0.32、y座標が0.55≦y≦0.75及び刺激値Yが30≦Yの範囲の色空間を表示することができる。

また、上記緑色画素は、前記第一及び第二の緑色顔料を含む緑色顔料及び黄色顔料を、前記緑色顔料に対する前記黄色顔料の質量比(黄色顔料/緑色顔料)が 1. 6以下となる割合で含有し、単一画素で F 1 0 光源で測色した時に C I E の X Y Z 表色系において x 座標が 0. 25≦x≦0. 32、y座標が 0. 55≦y ≦0. 75の範囲の x y 色度座標領域を表示することができる。

また、上記緑色画素は、架橋密度が高いので、硬度が500N/mm²以上又は 弾性変形率が20%以上に達し、変形し難い。

また、上記緑色画素は、現像する時に逆テーパー状にはならず、画素断面の下



底の長さに対する上底の長さの比(上底/下底)が1未満のテーパー状に形成され、パターンの形状が良好である。

本発明に係る液晶パネルは、上記本発明のカラーフィルターと液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなるものである。本発明のカラーフィルター及び液晶パネルを用いて、sRGB等のマルチメディアモニターの表示規格、或いは、NTSC、EBU等のカラーテレビの表示規格のような色座標の着色力が高い領域(高濃度領域)をも満足し得る液晶表示装置を製造することが可能となる。

10 図面の簡単な説明

5

第1図は、液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

第2図は、液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

第3図は、本発明に係る緑色顔料が表現できる×y色度座標領域(領域A)を 15 示す図である。

第4図は、xy色度座標領域上で、領域A、領域B、及び領域Cを示す図である。

第5図は、本発明に係る緑色顔料及び従来の緑色顔料の単色分光透過率スペクトルを示す図である。

20 第6図は、領域Cを表示できる緑色顔料及び従来の緑色顔料の単色分光透過率 スペクトルを示す図である。

第7図は、F10光源の波長分布とC光源の波長分布を示す図である。

なお、各図中の符号の意味は以下の通りである。

25 液晶パネル(101);液晶パネル(102);カラーフィルター(1);電極基板(2);間隙部(3);シール材(4);透明基板(5);ブラックマトリックス層(6);画素部(7R、7G、7B);保護膜(8);透明電極膜(9);配向膜(10);パール(11);柱状スペーサー (12)



発明を実施するための最良の形態

以下において本発明を詳しく説明する。なお、本発明において(メタ)アクリ ルとはアクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、(メタ)ア クリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを 意味する。また、光とは、可視及び非可視領域の波長の電磁波及び放射線が含まれ、放射線には例えばマイクロ波、電子線が含まれ、具体的には、波長5μm以 下の電磁波、及び電子線をいう。

10 本発明により提供されるカラーフィルター用緑色顔料は、フタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域(以下、「領域A」ということがある)を表示できることを特徴とする。方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域(領域A)を図3に示す。

15 (方程式1)

 $y = 2.640 \times x + 0.080$

但し方程式1において、0.180< x < 0.230

(方程式2)

 $y = 5261.500 \times x^{4} - 6338.700 \times x^{3} + 2870.400 \times x^{2} - 580.730 \times x + 44.810$

20 但し方程式2において、0.230<×<0.350

(方程式3)

 $y = -36.379 \times x^{3} + 37.410 \times x^{2} - 13.062 \times x + 1.907$

但し方程式3において、0.180< x < 0.350

なお、上記方程式はF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系における 25 表示であり、F10光源とは、JIS Z 8719(1984)に定められる 光源で、テレビ用バックライトの光源に類似する分光スペクトルを持つ。また、 測色は顕微分光測光装置 (例えばオリンパス (株) 製OSP-SP200顕微分 光測光装置)を用いて行うことができる。

方程式1、2及び3で囲まれる×y色度座標領域(領域A)の中でも、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式7、8及び9で囲まれる×y色度座標領域(以下、「領域B」ということがある)を表示できる緑色顔料は、青味が強すぎず透過率を低下させることがなく、黄味が強すぎず緑色としての着色力を低下させることがない点から特に好ましい。下記方程式7、8及び9で囲まれる×y色度座標領域(領域B)を前記領域Aと共に図4に示す。

(方程式7)

5

20

25

WO 2004

 $y = 4.000 \times x - 0.270$

10 但し方程式7において、0.210< x < 0.220

(方程式8)

y = 3849. 200× x ⁴-4595. 600× x ³+2056. 300× x ²-409. 710× x +31. 138 但し方程式 8 において、0. 220< x < 0. 350

(方程式9)

 $y = 737462.022 \times x^{6} - 1267177.816 \times x^{5} + 904622.642 \times x^{4} - 343495.090 \times x^{3} + 73187.274 \times x^{2} - 8299.969 \times x + 392.073$

但し方程式9において、0.210<x<0.350

本発明に用いられるフタロシアニングリーン顔料は、上記範囲の×y色度座標領域を表示可能とする点から、分光透過率スペクトルの透過率が最小となる波長 (Tmin)を5%とした時、380~780nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (Tmax)が500~520nmであることが好ましい。更に、前記波長 (Tmax)における透過率が90%以上、特に93%以上であることが好ましい。また、本発明に用いられるフタロシアニングリーン顔料は、F10光源の青色光源の波長である435nmにおける前記分光透過率スペクトルの透過率が45%以下、特に40%以下であることが好ましく、更に、F10光源の赤色光源の波長である610nmにおける前記分光透過率スペクトルの透過率が20%以下、特に10%以下であることが好ましい。なお、分光透過率スペクトルは、顕微分光測光装置 (例えば、オリンパス (株)製OSPー



15

20

25

SP200顕微分光測光装置)を用いて測定することができる。

本発明に用いられるフタロシアニングリーン顔料の中心金属としては、Zn、Mg、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Ge、Sn等が挙げられるが、中でも、着色力及び透過率が高く、上記範囲の×y色度座標領域を表示可能である点から、Zn(亜鉛)が好ましい。亜鉛は、sRGB等のマルチメディアモニターの表示規格、或いは、NTSC、EBU等のカラーテレビの表示規格のような色座標の着色力が高い領域(高濃度領域)の緑色を表示するのに適しており、特にテレビ用のNTSC、EBU規格の緑色を表示するのに非常に適している。

亜鉛フタロシアニンは1分子中に16個の水素原子を有しているため、これらの水素原子を、臭素原子及び塩素原子で置換すると、臭素原子数が0~16個、塩素原子数が0~16個の範囲で、理論上では合計136種類の置換体を製造できる。中でも、臭素化亜鉛フタロシアニンからなる緑色顔料は、上記方程式1、2及び3で囲まれる×y色度座標領域を表示することができ、上記本発明のカラーフィルター用緑色顔料として好ましく用いられる。臭素化亜鉛フタロシアニンのうち、1分子中に臭素原子を平均8個以上13個未満有する臭素化亜鉛フタロシアニンは、緑色としての着色力が良好で青味が強すぎず、且つ透過率が高い緑色を発色し、カラーフィルターの緑色画素を形成するのに非常に適している。中でも、更に1分子中に臭素原子を平均10~12個有する臭素化亜鉛フタロシアニン、特に1分子中に臭素原子を平均10~11個有する臭素化亜鉛フタロシアニンが好ましい。

このような臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、特開昭 5 0 − 1 3 0 8 1 6 号公報等に開示されている公知の製造方法で製造できる。例えば、芳香環の水素原子の一部または全部が臭素の他、塩素等のハロゲン原子で置換されたフタル酸やフタロジニトリルを適宜出発原料として使用して、顔料を合成する方法が挙げられる。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒を用いてもよい。他の方法としては、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム等の混合物からなる 1 1 0 ~ 1 7 0 ℃程度の溶融物中で、亜鉛フタロシアニンを臭素



10

15

20

25

ガスで臭素化する方法が挙げられる。この方法においては、溶融塩中の塩化物と 臭化物の比率を調節したり、塩素ガスの導入量や反応時間を変化させたりするこ とによって、臭素含有量の異なる種々の臭素化亜鉛フタロシアニンの比率を任意 にコントロールすることができる。

反応終了後、得られた混合物を塩酸等の酸性水溶液中に投入すると、生成した 臭素化亜鉛フタロシアニンが沈殿する。その後、濾過、洗浄、乾燥等の後処理を 行って、臭素化亜鉛フタロシアニンを得る。

そしてこの臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を、必要に応じてアトライター、ボールミル、振動ミル、振動ボールミル等の粉砕機内で乾式摩砕し、ついで、ソルベントソルトミリング法やソルベントポイリング法等で顔料化することによって、分散性や着色力に優れ、かつ、明度の高い緑色を発色する臭素化亜鉛フタロシアニン顔料が得られる。顔料化方法には特に制限はなく、臭素化亜鉛フタロシアニンを分散媒に分散させると同時に顔料化を行ってもよいが、多量の有機溶剤中で臭素化亜鉛フタロシアニンを加熱攪拌するソルベント処理よりも、容易に結晶成長を抑制でき、かつ比表面積の大きい顔料粒子が得られる点で、ソルベントソルトミリング処理を採用するのが好ましい。

このソルベントソルトミリングとは、合成直後の粗顔料である臭素化亜鉛フタロシアニンと、無機塩と、有機溶剤とを混練摩砕することを意味する。具体的には、粗顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練摩砕を行う。この際の混練機としては、例えばニーダーやミックスマーラー等が使用できる。

上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径 O. 5~50 µmの無機塩を用いることがより好ましい。この様な無機塩は、通常の無機塩を微粉砕することにより容易に得られる。

一次粒子の平均粒子径が 0.01~0.1μmの臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を得るに当たっては、ソルベントソルトミリングにおける粗顔料使用量に対する無機塩使用量を高くするのが好ましい。即ち当該無機塩の使用量は、粗顔料 1



10

15

20

25

質量部に対して5~20質量部とするのが好ましく、7~15質量部とするのがより好ましい。なお、本発明における一次粒子の平均粒子径とは、透過型電子顕微鏡JEM-2010(日本電子株式会社製)で視野内の粒子を撮影し、二次元画像上の、凝集体を構成する顔料一次粒子の50個につき、その長い方の径(長径)を各々求め、それを平均した値である。この際、試料である顔料は、これを溶媒に超音波分散させてから顕微鏡で撮影する。また、透過型電子顕微鏡の代わりに走査型電子顕微鏡を使用してもよい。

有機溶剤としては、結晶成長を抑制し得る有機溶剤を使用することが好ましく、このような有機溶媒としては水溶性有機溶剤が好適に使用でき、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングルコール、液体ポリプロピレングリコール、2 ー (メトキシメトキシ) エタノール、2 ー (イソペンチルオキシ) エタノール、2 ー (イソペンチルオキシ) エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングルコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1 ーメトキシー2 ー プロパノール、1 ーエトキシー2 ー プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールを用いることができる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、特に限定されるものではないが、粗顔料1質量部に対して0.01~5質量部が好ましい。

臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を製造する方法においては、粗顔料のみをソルベントソルトミリングしても良いが、臭素化亜鉛フタロシアニンとフタロシアニン誘導体とを併用してソルベントソルトミリングすることもできる。また、フタロシアニン誘導体は、粗顔料の合成時や顔料化の後に加えてもよいが、ソルベントソルトミリングなどの顔料化工程の前に加えることがより好ましい。フタロシアニン誘導体を加えることによってカラーフィルター用レジストインキの粘度特性の向上と分散安定性の向上が達成できる。

このようなフタロシアニン誘導体としては、公知慣用のものがいずれも使用出



20

来るが、下記一般式(I)または(II)のフタロシアニン顔料誘導体が好ましい。

- 一般式(I):P-(Y)m
- 一般式 (II): P- (A-Z)。

5 (式中、Pは中心金属を有さないまたは中心金属を有する無置換またはハロゲン化フタロシアニン環のn個の水素を除いた残基を表す。Yは第1~3級アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはそれと塩基或いは金属との塩を表す。Aは二価の連結基を、Zは第1~2級アミノ基の窒素原子上の水素の少なくとも1つを除いた残基、又は窒素を含む複素環の窒素原子上の水素の少なくとも1つを10 除いた残基を表す。そしてmは1~4、nは1~4を表す。)

前記中心金属としては、例えば、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、アルミニウム等の二~三価金属が挙げられ、前記第 $1 \sim 2$ 級アミノ基としては、例えばモノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が挙げられる。また、前記カルボン酸基やスルホン酸基と塩を形成する塩基や金属としては、例えばアンモニアや、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンの様な有機塩基、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウムの様な金属が挙げられ、Aの二価の連結基としては、例えば炭素数 $1 \sim 3$ のアルキレン基、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2$ NH(CH_2) $_n$ -等の二価の連結基が挙げられる。そして、ことしては、例えばフタルイミド基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。

加えるフタロシアニン誘導体は、通常、粗顔料1質量部当たりO. O1~O. 3質量部である。フタロシアニン誘導体を用いる場合には、粗顔料とフタロシアニン誘導体との合計量を粗顔料の使用量と見なして、無機塩の使用量等は、前記した範囲から選択する。

25 ソルベントソルトミリング時の温度は、30~150℃が好ましく、80~1 20℃がより好ましい。ソルベントソルトミリングの時間は、5時間から20時間が好ましく、6~18時間がより好ましい。

このソルベントソルトミリングにより臭素化亜鉛フタロシアニン顔料、無機塩、



10

15

20

25

有機溶剤を主成分として含む混合物が得られるが、この混合物から有機溶剤と無機塩を除去し、必要に応じて臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を主体とする固形物を洗浄、濾過、乾燥、粉砕等をすることにより、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料の粉体を得ることが出来る。洗浄としては、水洗、湯洗のいずれも採用できる。洗浄回数は、1~5回の範囲で繰り返すことも出来る。水溶性無機塩及び水溶性有機溶剤を用いた前記混合物の場合は、水洗することで容易に有機溶剤と無機塩を除去することが出来る。

上記した濾別、洗浄後の乾燥としては、例えば、乾燥機に設置した加熱源による80~120℃の加熱等により、顔料の脱水及び/又は脱溶剤をする回分式あるいは連続式の乾燥等が挙げられ、乾燥機としては一般に箱型乾燥機、バンド乾燥機、スプレードライアー等がある。また、乾燥後の粉砕は、比表面積を大きくしたり一次粒子の平均粒子径を小さくするための操作ではなく、例えば箱型乾燥機、バンド乾燥機を用いた乾燥の場合のように顔料がランプ状等となった際に顔料を解して粉末化するために行うものであり、例えば、乳鉢、ハンマーミル、ディスクミル、ピンミル、ジェットミル等による粉砕等が挙げられる。

こうして、一次粒子の平均粒子径が $0.01\sim0.1\mu$ mの臭素化亜鉛フタロシアニン顔料が得られる。

この臭素化亜鉛フタロシアニン顔料に代表される本発明の緑色顔料は公知慣用の用途にいずれも使用できるが、特に一次粒子の平均粒子径が 0. 0 1 ~ 0. 1 μ mの顔料は、着色すべき合成樹脂等への分散性がより良好となる。尚、上記臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、従来の顔料に比べて一次粒子の凝集力が弱く、より解れやすい性質を持つ。電子顕微鏡写真により、従来の顔料では観察できない、凝集体を構成する個々の顔料一次粒子を観察することができる。

また、カラーフィルターに使用する場合においては、特に一次粒子の平均粒子径が 0.01~0.1 μ m の範囲であると、顔料凝集も比較的弱く、カラーフィルター用レジストインキへの顔料分散が容易であり、鮮明度と透過率とのいずれもが高いカラーフィルターがより簡便に得られ、また、カラーフィルター用レジストインキを硬化する際に多用される 3 6 5 n m における遮光性は低下し、レジ



10

15

20

25

ストの光硬化感度の低下がなく、現像時の膜へりやパターン流れも起こり難くなるので好ましい。

本発明の緑色顔料は、一次粒子の縦横アスペクト比が1~3であると、各用途分野において粘度特性が向上し、流動性がより高くなる。アスペクト比を求めるには、まず、一次粒子の平均粒子径を求める場合と同様に、透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡で視野内の顔料粒子を撮影する。そして、二次元画像上の、凝集体を構成する顔料一次粒子の50個につき長い方の径(長径)と、短い方の径(短径)の平均値を求め、これらの値を用いて算出する。

上記本発明に係る緑色顔料は、当該緑色顔料単独で塗膜化する時に、CIEの XYZ表色系において上記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域を表示することができ、着色力に優れ青味が強すぎず、透過率が高い従来の緑色顔料では表示できなかった緑色を発色し、従来の緑色顔料を用いる場合よりも色再現領域を広げることができる。その結果、上記本発明に係る緑色顔料は従来の塩素化銅フタロシアニン顔料(PG36)の長所を兼ね備えた顔料となっている。

本発明の緑色顔料は着色力に優れるので、従来のPG36を用いる場合と比べて、少ない量で規格に定められた緑色に近づけることができるため、膜厚を薄くすることができ、製版性が向上して、フォトリソグラフィーで微細形状を形成しやすくなる。また、本発明の緑色顔料は青味が強すぎないので、黄色顔料の混合量が少なくても充分に黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素及び/又は薄くて透明性の高い色純度に優れた緑色画素を形成でき、更に、従来の緑色顔料を用いる場合よりも薄い膜厚で色再現域を広げることができる。また、本発明の緑色顔料は透過率が高いので、さらに黄色顔料と組合せて緑色画素を形成する場合に、色座標の着色力が高い領域(高濃度領域)においても従来よりも薄い膜厚で透過率を高くできる。従って、本発明の緑色顔料を用いてカラーフィルターを形成する場合には、色再現域が広く、且つ透過率が高いカラーフィルターを形成する場合には、色再現域が広く、且つ透過率が高いカラーフィルターを形成する場合には、カラーフィルターの光の透過性が上がるため、強いバックライトが必



15

25

要なくなり、液晶パネルのコストアップや消費電力の増加を抑えることができる。 本発明に係る緑色顔料は、比較的青味が強い緑色を発色するため、比較的青味が 強い緑色画素が求められるテレビ用NTSC、EBU規格に特に適している。

また、本発明に係る緑色顔料が臭素化亜鉛フタロシアニン顔料からなる場合に は、透過率が高く、また、波長435nmにおける前記分光透過率スペクトルの 透過率が45%以下、特に40%以下となり、調色により消さなければならない 余計な青味が少ない顔料が得られる。また、610nmにおける前記分光透過率 スペクトルの透過率が20%以下、特に10%以下となり、調色しても赤味が少 ない顔料が得られる。

10 本発明に係る緑色顔料を単体で塗膜化して測色するためには、当該緑色顔料に 適当な分散剤、バインダー成分及び溶剤を配合して塗工液を調製し、透明基板上 に塗工して乾燥し、必要に応じて硬化させればよい。バインダー成分としては、 測色を行い得る透明な塗膜を形成できる限り、非硬化性の熱可塑性樹脂組成物を 用いても良いし、光硬化性(感光性)又は熱硬化性の樹脂組成物を用いても良い。

また、後述する本発明の感光性着色樹脂組成物から他の顔料を除いた組成物を用 いることで、顔料としては本発明に係る緑色顔料のみ含有する塗膜を形成し、測 色を行うこともできる。

本発明の緑色顔料を用い公知の方法によりカラーフィルターの緑色画素を形 成することができる。緑色画素の製造方法としては、例えば、本発明に係る緑色 20 顔料を光重合性化合物や光重合開始剤等の感光性成分と混合して感光性着色組 成物を調製し、これを透明基材の上に塗布し、所定のパターンに露光して現像す ることによって緑色画素を形成できる。その他、電着法、転写法、ミセル電解法、 PVED(Photovoltaic Electrodeposition)法の方法で緑色パターンを形成し て、カラーフィルターを製造してもよい。なお、赤色パターンおよび青色パター ンも公知の顔料を使用して、同様の方法で形成できる。

感光性着色組成物を調製する前に、緑色顔料を予め顔料分散体に調製し、得ら れた顔料分散体と感光性成分を混合してもよい。この場合には、顔料分散性の良 好な感光性着色組成物が得られる。

WO 2004 72

5

10

15

20

25

また、本発明のカラーフィルター用緑色顔料は、着色成分として単独で用いることも可能だが、通常、顔料分散体又は感光性着色組成物を調製する段階で黄色顔料等の他の顔料と組み合わせて調色される。本発明のカラーフィルター用緑色顔料は、緑色としての着色力に優れ青味が強すぎず、且つ透過率が高いため、カラーフィルター用顔料分散体又は感光性着色組成物における着色成分中の主顔料、更に着色成分中の緑色顔料の主顔料として好適に用いることができる。広い色再現域で且つ高透過率のカラーフィルターの緑色画素を形成する点から、本発明の緑色顔料は、感光性着色組成物における着色成分の全量を基準として30質量%より多く、更に39質量%以上、特に50質量%より多く含まれることが好ましい。

また、本発明の緑色顔料は、感光性着色組成物における着色成分中の緑色顔料の全量を基準として50質量%以上、更に60質量%以上含まれることが好ましい。更に、目標とする色座標によっては他の緑色顔料の添加量が極めて少なくても充分な場合があり、本発明の緑色顔料の配合量は、緑色顔料の全量を基準として80質量%以上、更に100質量%であっても目標とする色座標に調整することが可能である。

顔料分散体又は感光性着色組成物を調製する場合に、比較的少ない顔料使用量で各規格の緑色画素の色に近づける、透過率を高くする、膜厚を薄くする、及び色再現域を広げる点から、前記着色成分中に少なくとも、第一の緑色顔料として前記本発明に係るカラーフィルター用緑色顔料から選ばれる1種、及び第二の緑色顔料として第一の緑色顔料よりも黄味が強い緑色顔料を含有することが好ましい。

第一の緑色顔料は、前記本発明に係るカラーフィルター用緑色顔料から選ばれるが、中でも、前記領域Bを表示できる緑色顔料であることが、青味が強すぎず透過率を低下させることがなく、黄味が強すぎず緑色としての着色力を低下させることがない点から、より好適に用いられる。

第一の緑色顔料よりも黄味が強い第二の緑色顔料は、380~780 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長(Tmax)が第一の緑色



10

顔料よりも長波長であるものであるが、更に、×y色度座標領域上で第一の緑色顔料と第二の緑色顔料の間が、y=0.50で固定にした時に×が0.02以上、好ましくは0.02~0.05離れているものであることが、比較的少ない顔料使用量で各規格の緑色画素の色に近づけ、且つ色再現域を広げる効果が高い点から好ましい。上述の条件を満たせば、第二の緑色顔料は、上記本発明に係るカラーフィルター用緑色顔料から選ばれても良いし、更に広色域や黄味が強い緑色画素を必要とする場合には、本発明のカラーフィルター用緑色顔料よりも黄味が強い緑色顔料から選ばれても良い。

この場合に、本発明のカラーフィルター用緑色顔料よりも黄味が強い緑色顔料としては、上記方程式 1、2及び3で囲まれる×y色度座標領域を表示しないものであって、380~780nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長(Tmax)が515nmよりも大きく535nm以下であることが好ましい。中でも波長(Tmax)が520nm~535nm以下であることが更に好ましい。

15 更に、本発明の感光性着色組成物においては、硬化反応に関与する反応性成分、 及び、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF1 〇光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で 囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択 される1種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、 単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式4、 5及び6で囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔 料から選択される1種を少なくとも含む着色成分を含有することが好ましい。下 記方程式4、5及び6で囲まれるxy色度座標領域(領域C)を下記方程式1、 2及び3で囲まれるxy色度座標領域(領域A)と共に図4に示す。

25 (方程式1)

 $y = 2.640 \times x + 0.080$

但し方程式1において、0.180< x < 0.230

(方程式2)

WO 2004 72

y = 5261. 500× x ⁴-6338. 700× x ³+2870. 400× x ²-580. 730× x +44. 810 但し方程式 2 において、0. 230< x < 0. 350

(方程式3)

 $y = -36.379 \times x^{3} + 37.410 \times x^{2} - 13.062 \times x + 1.907$

5 但し方程式3において、0.180< x < 0.350

(方程式4)

 $y = 8.000 \times x - 1.513$

但し方程式4において、0.260<×<0.270

(方程式5)

15

20

25

y = -1051. 300×x⁴+1176. 900×x³-450. 880×x²+62. 131×x-0. 836 但し方程式 5 において、0. 260<x<0. 350 (方程式 6)

y = 5746. 700×x⁴-7310. 300×x³+3493. 200×x²-744. 610×x+60. 251 但し方程式 6 において、0. 270<x<0. 350

単体でF10光源で測色したときに上記領域Cを表示できる緑色顔料は、強い 黄みを帯びながら着色力が高く、且つ透過率が高い緑色を発色する。上記領域C を表示できる緑色顔料は、従来のハロゲン化銅フタロシアニン顔料では表示でき なかった色度座標領域の黄味が強い緑色を発色することができるため、従来の緑 色顔料を用いる場合よりも黄味領域へ色再現域を広げることができ、調色のため の黄色顔料の量を減らすことができる。更に、上記領域Cを表示できる緑色顔料 は、PG36に比べて着色力が高いので、PG36を用いる場合と比べて少ない 量で規格に定められた緑色に近づけることができる。

従って、第一の緑色顔料として上記領域Aを表示できる緑色顔料から選択し、 第二の緑色顔料として領域Cを表示できる緑色顔料から適宜選択して組み合わせて用いると、より少ない顔料使用量で各規格に定められた緑色画素の色に近づけることができ、その結果、カラーフィルターの画素を形成する場合に膜厚をより薄くすることができ、製版性が向上してフォトリソグラフィーで微細形状を形成しやすくなる。また、黄色顔料の混合量が少なくても充分に黄味が強い緑色の



10

15

20

25

発色性を有する緑色画素及び/又は薄くて透明性の高い色純度に優れた緑色画素を形成でき、更に、従来の緑色顔料を用いる場合よりも薄い膜厚で色再現域を 広げることができる。

また、上記領域Aを表示できる緑色顔料及び上記領域Cを表示できる緑色顔料はいずれも透過率が高いため、さらに黄色顔料と組合せて緑色画素を形成する場合に、色座標の着色力が高い領域(高濃度領域)においてもより薄い膜厚で透過率を高くできる。従って、領域Aを表示できる緑色顔料と領域Cを表示できる緑色顔料から適宜選択して組み合わせて用い、カラーフィルターを形成する場合には、より薄い膜厚で色再現域が広く、且つ透過率が高いカラーフィルターを形成することができる。PG7やPG36等のハロゲン化銅フタロシアニン顔料を用いた従来の感光性着色組成物を用いて形成する場合と比べて、カラーフィルターの光の透過性が上がるため、強いバックライトが必要なくなり、液晶パネルのコストアップや消費電力の増加を抑えることができる。

第二の緑色顔料として用いられる上記領域 C を表示できる緑色顔料は、分光透過率スペクトルの透過率が最小となる波長(T m i n)を5%とした時、380~780 n mにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長(T m a x)が520~535 n mであることが好ましい。更に、前記波長(T m a x)における透過率が90%以上、特に93%以上であることが好ましい。また、本発明に用いられるフタロシアニングリーン顔料は、F10光源の青光源の波長である435 n mにおける前記分光透過率スペクトルの透過率が40%以下、特に35%以下であることが好ましく、更に、F10光源の三波長管の副波長である490 n mにおける前記分光透過率スペクトルの透過率が85%以下、特に80%以下であることが好ましい。更に、F10光源の赤光源の波長である610 n mにおける前記分光透過率スペクトルの透過率が30%以下、特に25%以下であることが好ましい。

第一の緑色顔料、及び第二の緑色顔料として用いられるフタロシアニングリーン顔料の中心金属としては、Zn、Mg、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Ge、Sn等が挙げられる。第一の緑色顔料と第二の緑色顔料にお



10

20

25

いて、フタロシアニングリーン顔料の中心金属は異なっていても良いが、中心金 属が同じであることが、相性が良い、すなわち同様の分散剤系にすることができ るため混合したときに分散安定性が良好になり、発色が良好になる点から本発明 において好適に用いられる。

中でも、第一の緑色顔料と第二の緑色顔料において、フタロシアニングリーン 顔料の中心金属がいずれもZn(亜鉛)である場合には、着色力及び透過率が高 い点から、好ましい。亜鉛は、マルチメディアモニター用sRGB規格、又はそ の周辺色度領域、及びテレビ用のNTSC、EBU規格の緑色を表示するのに、 非常に適している。中でも、臭素化亜鉛フタロシアニンからなる緑色顔料は、上 記領域A、及び上記領域Cを表示することができ、上記第一の緑色顔料、及び第 二の緑色顔料として好ましく用いられる。

第一の緑色顔料として上記領域Aを表示できる緑色顔料を用い、第二の緑色顔 料として上記領域Cを表示できる緑色顔料を用いる場合に、第一の緑色顔料とし ては、1分子中に臭素原子を平均8個以上13個未満有する臭素化亜鉛フタロシ 15 アニンが、緑色としての着色力が良好で青味が強すぎず、且つ透過率が高い緑色 を発色し、カラーフィルターの緑色画素を形成するのに非常に適している点から、 好ましい。中でも、更に1分子中に臭素原子を平均10~11個有する臭素化亜 鉛フタロシアニンが好ましい。第二の緑色顔料としては、1分子中に臭素原子を 平均13個以上有する臭素化亜鉛フタロシアニンが、強い黄味を帯びながら着色 力が高く、且つ透過率が高い緑色を発色し、カラーフィルターの緑色画素を形成 するのに非常に適している点から、好ましい。中でも、更に1分子中に臭素原子 を平均13~16個有し、且つ1分子中に塩素を含まないか又は平均3個以下有 する臭素化亜鉛フタロシアニンが好ましく、特に1分子中に臭素原子を平均14 ~ 1 6 個有し、且つ 1 分子中に塩素を含まないか又は平均 2 個以下有する臭素化 亜鉛フタロシアニンが好ましい。

また、上記第一の緑色顔料及び第二の緑色顔料は、一次粒子の平均粒子径が0. 01~0. 1μmの範囲であると、顔料凝集も比較的弱く、顔料分散体や着色組 成物への顔料分散が容易であり、鮮明度と透過率とのいずれもが高いカラーフィ

WO 2004 72

5

10

15

20

25

ルターがより簡便に得られ、また、着色組成物を硬化する際に多用される365 nmにおける遮光性は低下し、レジストの光硬化感度の低下がなく、現像時の膜 へりやパターン流れも起こり難くなるので好ましい。

更に、第一の緑色顔料及び第二の緑色顔料は、一次粒子の縦横アスペクト比が 1~3であると、粘度特性が向上し、流動性がより高くなるので好ましい。第二 の緑色顔料として用いられる臭素化亜鉛フタロシアニン顔料も、前述のような製 造方法で製造できる。

上記の組み合わせの中でも、第一の緑色顔料が、前記領域Bを表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選ばれる一種であって、第二の緑色顔料が、前記領域Cを表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選ばれる一種であることが、比較的少ない顔料使用量で各規格の緑色画素の色に近づける、透過率を高くする、膜厚を薄くする、及び色再現域を広げる点から、特に好ましい。

また、第二の緑色顔料として上記領域Cを表示できるフタロシアニングリーン 顔料を用いる場合に、NTSC、EBU規格のような青味が強く広い色再現域の 緑色画素を表示する場合には、第一の緑色顔料の量を第二の緑色顔料の量よりも 多くすることが好ましく、sRGB規格のような黄味が強く高透過率の緑色画素 を表示する場合には、第二の緑色顔料の量を第一の緑色顔料の量よりも多くする ことが好ましい。

本発明の着色成分中の緑色顔料としては、前記第一及び第二の緑色顔料のみで構成されても上述のような充分な効果が得られるが、着色成分中には第三の緑色顔料、第四の緑色顔料等、緑色顔料として更に複数の顔料を含有しても良い。その場合であっても、色再現域を広げる効果が高くなる点から、第三以上の緑色顔料はxy色度座標領域上で第一の緑色顔料や第二の緑色顔料との間が離れていることが好ましく、具体的には、xy色度座標上で顔料各々をy=0.50で固定にした時に、各々のxが0.02以上、好ましくは0.03~0.05離れていることが好ましい。第三以上の緑色顔料は上記領域A及びCから選択されても良いし、別の領域から選択されても良い。

第二の緑色顔料が上記領域Cを表示できる緑色顔料から選択される場合には、



10

15

20

25

第一の緑色顔料として本発明の緑色顔料が感光性着色組成物における着色成分の全量を基準として30質量%より多く含まれていなくても、また、本発明の緑色顔料が感光性着色組成物における着色成分中の緑色顔料の全量を基準として50質量%以上含まれていなくても、本発明の効果を充分に達成し得る感光性着色組成物を得ることができる。この場合には、第一及び第二の緑色顔料を含み、場合によって第三以上の緑色顔料を含む領域A及び領域Cを表示できるカラーフィルター用緑色顔料の合計配合量が、本発明に係る感光性着色組成物における着色成分の全量を基準として30質量%より多く、更に39質量%以上、目標とする色座標によっては50質量%より多く含まれることが、広い色再現域で且つ高透過率のカラーフィルターの緑色画素を形成する点から、好ましい。

また、第一及び第二の緑色顔料を含み、場合によって第三以上の緑色顔料を含む領域A及び領域Cを表示できるカラーフィルター用緑色顔料の合計配合量は、感光性着色組成物における着色成分中の緑色顔料の全量を基準として50質量%以上、更に60質量%以上含まれることが、広い色再現域で且つ高透過率のカラーフィルターの緑色画素を形成する点から、好ましい。更に、目標とする色座標によっては領域A及び領域Cに属しない緑色顔料の添加量が極めて少ないか無くても充分な場合があり、第一及び第二の緑色顔料を含み、場合によって第三以上の緑色顔料を含む領域A及び領域Cを表示できるカラーフィルター用緑色顔料の合計配合量は、緑色顔料の全量を基準として80質量%以上、更に100質量%であっても目標とする色座標に調整することが可能である。

また、本発明の緑色顔料に黄色顔料を組み合わせることによって、波長380~470 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率を低下させることが可能である。黄色顔料としては、例えばC. I. ピグメントイエロー (PY) 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、



10

15

20

25

119、120、126、127、128、129、138、139、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、199等が挙げられるが、透過率が高い、又は、顔料が少量で済み薄膜化に適している点から、PY83、138、139、150、185が好ましく、特にPY138、150、185が好ましい。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明の緑色顔料は、従来の緑色顔料に比べて波長380~470 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が低く、且つ緑色として充分に着色しながら比較的黄味成分が多いことから、カラーフィルターの緑色画素を形成する場合に、黄色顔料の使用量を少なくできる。

緑色顔料と黄色顔料を混合して顔料分散体又は感光性着色組成物を調製する場合には、本発明の緑色顔料を含み、場合によっては第二以上の緑色顔料を含む緑色顔料の合計量に対する黄色顔料の配合比を質量比(黄色顔料/緑色顔料)で好ましくは1.6以下、更に好ましくは0.8以下とする場合でも、波長380~470nmにおける分光透過率スペクトルの透過率を充分に低下させることができる。更に、本発明の緑色顔料を用いる場合、及び更に組み合わせて第二の緑色顔料として上記領域Cを表示できる緑色顔料を用いる場合には、これらのいずれも波長380~470nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が低いため、透明性の高い黄色顔料を組み合わせても充分に上記透過率を低下させることができる。透明性の高い黄色顔料を組み合わせた場合には、調色後の画素の透過率を高くすることができる。

本発明に係る緑色顔料は着色力に優れ透過率が高いことから、それ自体が少量でも充分な発色が得られるので、これを中心に調色をすると、上述したように組み合わされる黄色顔料の使用量も少なくすることができ、顔料全体の使用量が減り、透明性の高い、色純度に優れた緑色画素を形成できる。また、黄色顔料は耐熱性や耐光性に劣るものが多いため、黄色顔料の使用量が少なくなることによっ



10

15

20

て、緑色画素の耐性も向上する。

また、第二の緑色顔料として上記領域Cを表示できる緑色顔料を更に用いる場合には、上記領域Cを表示できる緑色顔料も着色力に優れ透過率が高く、強い黄味を帯びていることから、これらを組み合わせて用いると顔料使用量が少量でも黄味の強い緑色を充分に発色させることができる。本発明の緑色顔料及び上記領域Cを表示できる緑色顔料を着色成分の中心として調色をすると、上述したように組み合わされる黄色顔料の使用量も少なくすることができ、顔料全体の使用量が更に減り、透明性の高い、色純度に優れた緑色画素を形成できる感光性着色組成物が得られる。

色再現域の大きい画像表示装置を得るために特に高濃度型(高色濃度型)のカラーフィルターが求められる場合には、顔料割合が非常に大きい感光性着色組成物(高濃度型感光性着色組成物)を用いることが多い。しかしながら、高濃度型感光性着色組成物は顔料の配合割合が大きいことから、画素を形成した時に色濃度以外の透明性等の光学性能、微細パターン形成能、皮膜物性等への影響が特に重大となる。これに対して本発明の緑色顔料を用いる場合には、高濃度型感光性着色組成物としては非常に少ない顔料でも充分に高濃度型に対応できる発色が得られる。例えば、顔料(P)/ビヒクル(V)比(質量比)が 0. 25~1. 0、好ましくは 0. 25~0. 8の範囲でも、高濃度で且つ透明性の高い緑色画素を形成できる。なお、本発明において P / V 比の顔料(P)とは、本発明に係る感光性着色組成物に含有される前記着色成分、すなわち顔料の総量であって、緑色顔料に混合される黄色顔料等の他の顔料を含んでおり、また、ビヒクルとは、感光性着色組成物中の顔料を除く不揮発成分を意味し、液状のモノマー成分もビヒクルに含まれる。

また、顔料の使用量が少なくなることに伴い、顔料を分散させる分散剤の使用 25 量を減らすこともできるので、顔料や分散剤等の硬化反応に関与しない成分(非 反応性成分)と、光硬化性樹脂や開始剤や熱硬化性樹脂等の硬化反応に関与する 成分(反応性成分)からなる感光性着色組成物を用いて画素を形成する場合には、 非反応性成分の配合割合が減り、反応性成分の配合割合が増える。具体的には、



10

15

20

25

本発明に係る感光性着色組成物は、前記反応性成分(a)に対する着色成分以外の前記非反応性成分(b)の質量比(b/a)をO. 45以下にすることが可能となり、充分な反応性が得られる。ここで、着色成分以外の非反応性成分は分散剤を主体として構成される。従って、充分な顔料分散性が得られるのであれば、上記質量比(b/a)が小さいほど分散剤の使用量が少なくなり、感光性着色組成物中の反応性成分の割合が増え、その結果、光硬化性が良好となって硬化後の塗膜硬度、硬化後の塗膜弾性、膜厚均一性、現像時の画素パターン欠損抑制、残渣減少、現像性改善、硬化後の塗膜架橋密度向上、塗膜の薄膜化等の諸物性に優れた緑色画素が得られる。

顔料分散体を調製するための分散剤としては、次に示すような高分子分散剤、すなわち (メタ) アクリル酸系 (共) 重合体ポリフローNo.75、No.90、No.95 (共栄社油脂化学工業製)、メガファックF171、F172、F173 (大日本インキ化学工業製)、フロラードFc430、Fc431 (住友スリーエム製)、ソルスパース13240、2000、24000、26000、28000等の各種ソルスパース分散剤 (アビシア製)、ディスパービック111、161、162、163、164、182、2000、2001 (ビックケミー製)、アジスパーPB711、PB411、PB111、PB821、PB822 (味の素ファインテクノ製)等を用いることができる。

カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤も分散剤として使用できる。界面活性剤の中でも、次に例示するような高分子界面活性剤、すなわち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類:ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類:ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類:ソルビタン脂肪酸エステル類:脂肪酸変性ポリエステル類:3級アミン変性ポリウレタン類などの高分子界面活性剤が好ましく用いられる。

分散剤の配合割合は、通常、顔料(緑色顔料と他の顔料の合計)100質量部



10

15

20

に対して通常は100質量部以下、好ましくは30質量部以下の割合で用いる。 顔料分散体を調製するための溶剤(分散溶剤)としては、後述する感光性着色 組成物を調製するために希釈溶剤として用いられる各種の有機溶剤を用いるこ とができる。分散溶剤は、顔料(緑色顔料と他の顔料の合計)100質量部に対 して通常は100~1000質量部、好ましくは200~900質量部の割合で 用いる。

顔料分散体は、緑色顔料、他の顔料、分散剤、及び、必要に応じてその他の成分を、任意の順序で溶剤に混合し、ジェットミル、ニーダー、ロールミル、アトライタ、スーパーミル、ディゾルバ、ホモミキサー、サンドミル等の公知の分散機を用いて分散させることによって調製できる。本発明の緑色顔料は、他の顔料とは分けて分散体に調製してもよいし、他の顔料と混合して分散体に調製しても良い。

感光性着色組成物は、緑色顔料、他の顔料及び分散剤と共に、光重合性化合物 や光重合開始剤等の光硬化に関与する成分、すなわち感光性成分を配合し、必要 に応じて溶剤で適切に希釈することにより調製される。

光重合性化合物は、光照射によって、それ自体が直接重合反応により硬化するか、又は、光照射によって活性化した開始剤の作用を受けて重合反応を生じて硬化する化合物である。光重合性化合物の反応形式はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等のいずれであってもよいが、光重合性化合物としては通常、エチレン性不飽和結合を有するラジカル重合性のモノマー、オリゴマー、ポリマーが用いられる。

エチレン性不飽和結合を有するモノマー又はオリゴマーとしては、多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマーが好ましく用いられ、例えば、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペキサンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリ



20

25

レート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンテトラ(メタ)アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1、4ーブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレートなどを例示することができる。これらの成分は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

上記モノマー又はオリゴマーの少なくとも一部は、充分な架橋密度を得るため にラジカル重合性基を2個以上有していることが好ましく、3個以上有している ことが特に好ましい。

10 エチレン性不飽和結合を有するポリマーとしては、上記多価アクリレート系モノマーのポリマーや、或いは、エチレン性不飽和結合と共に水酸基やカルボキシル基等の他の官能基を有するモノマーを重合させた後に、ポリマー分子に存在する水酸基やカルボキシル基等の他の官能基を足場にしてエチレン性不飽和結合を導入したポリマーを用いることができる。

15 充分な製膜性を得るためには重合性のポリマーを用いることが望ましく、充分 な架橋密度を得るためには重合性のモノマー又はオリゴマーを用いることが望 ましいことから、両者を混合して用いるのが好ましい。

これらの重合性又は非重合性のポリマー及び/又は重合性のモノマー及び/ 又はオリゴマーからなるバインダー樹脂は、感光性着色組成物中に固形分比として、通常、5~15質量%、好ましくは7~10質量%含有される。

光重合開始剤としては、光照射によってラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の重合反応を開始させる活性種を発生させる化合物を用いることができ、前記光重合性化合物の反応形式に応じて適切な活性種を発生させるものを選ぶ。光ラジカル開始剤としては、紫外線、電離放射線、可視光、或いは、その他の各波長、特に365 n m以下のエネルギー線でフリーラジカルを発生する化合物が用いられ、例えば、ペンゾイン、ペンゾフェノンなどのペンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体:キサントン並びにチオキサントン誘導体:クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環



10

15

20

25

式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物:トリアジン類:フルオレノン類:ハロアルカン類:光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類:有機硫黄化合物:過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー651、イルガキュアー907(いずれもチバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー(メルク社製)、アデカ1717(旭電化工業株式会社製)、2.2′ービス(oークロロフェニル)-4、5、4′、5′ーテトラフェニルー1、2′ービイミダゾール(黒金化成株式会社製)などのケトン系及びビイミダゾール系化合物等を挙げることができる。これらの開始剤を1種のみ又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

光ラジカル開始剤は、感光性着色組成物中に固形分比として、通常、O. O5 ~ 18質量%、好ましくはO. 1~13質量%含有される。光ラジカル開始剤の添加量がO. O5質量%未満になると光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、この添加量が18質量%を超えるとベース樹脂への溶解度が飽和に達し、スピンコーティング時や塗膜レベリング時に開始剤の結晶が析出し、膜面の均質性が保持できなくなってしまい、膜荒れ発生と言う不具合が生じる。

なお、感光性着色組成物を調製するにあたって、光重合開始剤は、本発明に係る感光性着色組成物に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に感光性樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

さらに本発明の感光性着色組成物には、耐熱性、密着性、耐薬品性(特に耐アルカリ性)の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物(エポキシ樹脂)を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010(油化シェル製)など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエピコート807(油化シェル製)など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として



10

15

20

25

EPPN201、202 (日本化薬製)、エピコート154 (油化シェル製)など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027 (日本化薬製)、エピコート180S (油化シェル製)などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

このようなエポキシ樹脂は、感光性着色組成物中に固形分比で、通常はO~6 O質量%、好ましくは5~4O質量%含有される。

上述の感光性着色組成物には、必要に応じて上記の成分以外にもシランカップ リング剤等の各種の添加剤を配合することができる。

上記感光性着色組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して通常、光重合性化 合物、多価ラジカル重合性化合物、光重合開始剤等の配合成分に対する溶解性が 良好で、且つ、スピンコーティング性が良好となるように沸点が比較的高い溶剤 が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアル コール、Nープロピルアルコール、iープロピルアルコールなどのアルコール系 溶剤:メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤:メト キシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶 剤:酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオ ン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤:アセトン、メチルイソブチルケ トン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤:メトキシエチルアセテート、エト キシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテー ト系溶剤:メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテ - ト などのカルビトールアセテート系溶剤:ジエチルエーテル、エチレングリコ ールジメチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロ フランなどのエーテル系溶剤; N. Nージメチルホルムアミド、N. Nージメチ ルアセトアミド、Nーメチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤:アーブ チロラクトンなどのラクトン系溶剤:ペンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレ ンなどの不飽和炭化水素系溶剤;N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンな どの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。これらの溶剤



10

の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤:メトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤:エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤:N、Nージメチルアセトアミドなどの非プロトン性アミド溶剤:メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、N、Nージメチルアセトアミド、MBA(酢酸ー3ーメトキシブチル、CH3CH(OCH3)CH2CH2OCOCH3)、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、CH3OCH2CH(CH3)OCOCH3)、DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル、H3COC2H4OCH3)又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を10~70質量%に調製する。

感光性着色組成物を製造するには、本発明の緑色顔料、他の顔料、分散剤、光 15 重合性化合物、光重合開始剤、及び、その他の成分を適切な溶剤に投入するか、 本発明の緑色顔料、他の顔料、分散剤等からなる顔料分散体と、光重合性化合物、 光重合開始剤等の感光性成分及びその他の成分を溶剤中に投入して、ペイントシ ェーカー、ビーズミル、サンドグラインドミル、アトライターミル、2本ロール ミル、3本ロールミル、ニーダなどの一般的な方法で溶解、分散させればよい。 このようにして得られる感光性着色組成物を用いてカラーフィルターの緑色 20 画素を形成することができる。カラーフィルターは、透明基板に所定のパターン で形成されたブラックマトリックスと、当該ブラックマトリックス上に所定のパ ターンで形成した画素部を備え、さらに必要に応じて、当該画素部を覆うように 形成された保護膜を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極 - 25 が形成される場合もある。また、ブラックマトリックス層が形成された領域に合 わせて、透明電極板上若しくは画素部上若しくは保護膜上にスペーサーが形成さ れる場合もある。

画素部は赤色画素、緑色画素及び青色画素がモザイク型、ストライプ型、トラ



10

15

20

25

イアングル型、4画素配置型等の所望のパターンで配列されてなり、ブラックマトリックス層は各画素パターンの間及び画素部形成領域の外側の所定領域に設けられている。

緑色画素は、本発明の緑色顔料を含有する感光性着色組成物を透明基板の一面側に塗布し、フォトマスクを介して光照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化することにより形成できる。他の色の画素やブラックマトリックス層などの着色層は、緑色画素と同様に顔料分散法で形成するのが好ましいが、染色法、印刷法、電着法等の他の方法で形成することもできる。ブラックマトリックス層は、クロム蒸着等により形成してもよい。画素部は、通常、2.0μm程度の厚さに形成する。

保護膜は、透明な感光性樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により塗布して形成することができる。保護膜は、例えば、2μm程度の厚さに形成する。スピンコーターを使用する場合、回転数は500~1500回転/分の範囲内で設定する。感光性樹脂組成物の塗工膜は、フォトマスクを介して光照射することにより露光され、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化されて保護膜となる。

保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO)等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20~500nm程度、好ましくは100~300nm程度とすることできる。

透明電極上のスペーサーも、感光性樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、 ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する 光照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化すること により形成できる。上記スペーサーは、セルギャップに対応する高さを有する柱 状スペーサーであることが好ましい。柱状スペーサーは、例えば、5 μ m程度の 高さに形成される。スピンコーターの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、



20

25

500~1500回転/分の範囲内で設定すればよい。

配向膜は、ポリイミド樹脂等の樹脂を含有する塗工液をカラーフィルターの内面側にスピンコート等の公知の方法で塗布し、乾燥し、必要に応じて熱や光により硬化させた後、ラビングすることによって形成できる。

このようにして得られるカラーフィルターは、透明基板と、当該透明基板上に 形成された画素部を備え、さらに必要に応じてブラックマトリックス層、前記着 色層を被覆する保護膜及び/又は対向させるべき電極基板との間隔を維持する ために非表示部と重なり合う位置に設けられたスペーサー等を備えていてもよ く、画素部のうち緑色画素が本発明の緑色顔料を含有するものである。

10 この緑色画素は、膜厚が2.7μm以下、好ましくは2.5μm以下にして単一画素でF10光源で測色した時に、CIEのXYZ表色系において×座標が0.21≦×≦0.30、y座標が0.55≦y≦0.71及び刺激値Yが29≦Y、更に好ましくは50≦Yの範囲の色空間を表示でき、他の色の画素と組み合わせることによって広い色再現領域を確保できると共に、膜厚が薄くても透過率が非15 常に大きい。

更に、上記緑色画素は、少なくとも第一の緑色顔料として前記領域 A を表示できる緑色顔料から選ばれる 1種、及び第二の緑色顔料として前記領域 C を表示できる緑色顔料を含有する場合には、膜厚が 2. 5μ m以下にして単一画素で F 1 0光源で測色した時に、C I Eの X Y Z 表色系において x 座標が 0. $25 \le x \le 0$. 32、y 座標が 0. $55 \le y \le 0$. 75 及び刺激値 Y が $30 \le Y$ 、より好ましくは $40 \le Y$ 、更に好ましくは $50 \le Y$ の範囲の色空間を表示でき、他の色の画素と組み合わせることによって広い色再現領域を確保できると共に、膜厚が薄くても透過率が非常に大きい。

WO 2004 72

25

また、上記緑色画素は、少なくとも第一の緑色顔料として前記領域Aを表示で きる緑色顔料から選ばれる1種、及び第二の緑色顔料として前記領域Cを表示で きる緑色顔料を含有する場合にも、少量の黄色顔料を混合するだけで黄味を強く することができ、画素中の前記緑色顔料の合計量に対する前記黄色顔料の質量比 (黄色顔料/緑色顔料)が1.6以下の場合でも、単一画素でF10光源で測色 5 した時にCIEのXYZ表色系において×座標がO.25≦×≦O.32、y座 標がO.55≦y≦O.75の範囲の×y色度座標領域を表示することができる。 また、上記緑色画素は、顔料や分散剤等の非反応性成分を少なくし、光重合性 化合物や光重合開始剤等の感光性成分、熱硬化性樹脂等の感光性成分以外の硬化 性成分、アルカリ可溶性バインダー等の現像性成分の配合割合を増やすことがで 10 きるので、光硬化性、微細パターンの形成能、画素形成後の物性が良好であり、 具体的には、照射感度が良好であり、残さが生じにくく、異物が残らず、現像度 が高く、現像後形状が正確であり、画素の断面は台形状となり、膜厚が均一であ る。また、得られた画素は架橋密度が高いので、硬度や弾性に優れ、不純物の溶 出も少ない。 15

本発明によれば、感光性着色組成物の塗膜を上面から露光する時に塗膜の下側まで充分に硬化するので、現像する時に逆テーパー状にはならず、画素断面の下底の長さに対する上底の長さの比(上底/下底)が1未満となるテーパー状に形成され、パターンの形状が良好である。

20 また、得られた画素は硬度が500N/mm²以上又は弾性変形率が20%以上に達し、変形し難い緑色画素が得られる。

画素の硬度は、超微小硬度計((株)フィッシャーインスツルメンツ製WIN ーHCU)を用い、ビッカース圧子の最大荷重20mN(加重速度2mN/秒、 最大荷重で5秒間保持、除重速度2mN/秒)となる条件で表面硬度を測定した 時のユニバーサル硬さ(試験荷重/試験荷重下でのビッカース圧子の表面積:N /mm²)として特定される。

また、弾性変形率は上記試験において、弾性変形量と塑性変形量を測定し、弾性変形量と塑性変形量の総和である全変形量に対する弾性変形量の割合として



特定される。

5

また、液晶カラーテレビは動画に対応するために高速応答が必要とされる。このような要求に対して、本発明の緑色顔料を用いることで硬化成分を十分な量使えるため、不純物の溶出性を少なくし、電圧保持率等に優れたカラーフィルターを作製し、液晶カラーテレビに適用できる。

このようにして製造されたカラーフィルターを相手部材である液晶駆動側基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、液晶パネルが得られる。このような液晶パネルは、パーソナルコンピューター等のフラットディスプレー等の表示装置として好適に適用できる。

10 なお、本発明に係るカラーフィルターについて、液晶表示装置用カラーフィルターを代表例として説明したが、本発明は、TN、IPS、VA等の駆動モードに関係なくアクティブ方式のカラーフィルターに適用可能であり、また、アクティブ方式に限られず各種の駆動方式のカラーフィルター、例えば単純マトリックス方式等に適用可能であり、さらには、液晶表示装置以外の他方式の表示装置用のカラーフィルター、例えばEL(エレクトロルミネッセンス)デバイスのカラーフィルターにも適用可能である。

ELデバイスは、RGB各色のEL素子をマトリックス状に配列し、各色の発 光を制御すればフルカラー表示可能であるが、EL素子の光取り出し側(鑑賞者 側)にカラーフィルターを配置することにより、発色光を変調させて表示性能を 向上させることができ、またカラーフィルターがEL素子を外部光から保護して 長寿命化に貢献する等の効果も得られる。

実施例

20

25 A. 緑色顔料の合成

(合成実施例1)

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。これの1-クロロナフタレン溶液は、600~700nmに光の吸収を有していた。



10

15

20

25

ハロゲン化は、塩化スルフリル3. 1質量部、無水塩化アルミニウム3. 7質量部、塩化ナトリウム0. 46質量部、亜鉛フタロシアニン1質量部を40℃で混合し、臭素2. 2質量部を滴下して行った。80℃で15時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、80℃の湯洗浄を行い、90℃で乾燥させ、2. 6質量部の精製された臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

この臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料1質量部、粉砕した塩化ナトリウム7質量部、ジエチレングリコール1.6質量部、キシレン0.09質量部を双腕型ニーダーに仕込み、100℃で6時間混練した。混練後80℃の水100質量部に取り出し、1時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉砕した臭素化亜鉛フタロシアニン顔料(以下、顔料組成物(1)と称す)を得た。

得られた臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、平均組成 $Z n P c B r_{10} C I_4 H_2$ で(P c : フタロシアニン)、1分子中に平均10個の臭素を含有するものであった。

なお、透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製JEM-2010)で測定した一次粒径の平均値は0.065μmであった。

(合成実施例2)

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。これの1-クロロナフタレン溶液は、600~700nmに光の吸収を有していた。ハロゲン化は、塩化スルフリル3.1質量部、無水塩化アルミニウム3.7質量部、塩化ナトリウム0.46質量部、亜鉛フタロシアニン1質量部を40℃で混合し、臭素2.63質量部を滴下して行った。80℃で15時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、60℃の湯洗浄を行い、90℃で乾燥させ、2.8質量部の精製された臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

この臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料に他の成分を上記合成実施例1と同じ組成で仕込み、同じ方法でニーダーを用い顔料化し、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料(以下、顔料組成物(2)と称す)を得た。



得られた臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、平均組成 $Z n P c B r_{12} C I_3 H$ で(P c : フタロシアニン)、一分子中に平均12個の臭素を含有するものであった。

なお、透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製JEM-2010) で測定した-5 次粒径の平均値は 0.065 μ m であった。

B. 緑顔料分散体の調製

(分散体実施例1)

10

15

直径 0.5 mmのジルコニアビーズを仕込んだ五十嵐機械製造社製高速分散機「TSC-6H」に、前記合成実施例 1 で合成した顔料組成物(1) 15質量部、

ビックケミー社製アクリル系分散剤「BYK-2001」7質量部、プロピレングリコールモノメチルアセテート(以下、PGMEAと称す)78質量部を仕込み、毎分2000回転で8時間攪拌して、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(1)を調製した。調製後、分光透過率スペクトル測定、粒度分布測定、粘度測定を行った。各評価結果を第1表に示す。また、透過率が最小になる波長(Tmin)が5%となる単色分光透過率スペクトルを、従来の緑色顔料であるPG7とPG36の単色分光透過率スペクトルと共に図5に示す。

a)分光透過率スペクトル測定

単色分光透過率スペクトルは、オリンパス(株)製OSP-SP2OO顕微分 光測光装置を用いて測定した。測定条件は、光源がF1O光源、照明倍率2O倍、

20 ピンホールNo. 7 (50μm) である。

b)粘度測定

回転振動型粘度計(ビスコメイトVM-1G、山一電機社製)を用いて、23. 5℃における粘度を測定した。

c) 粒度分布測定

25 顔料分散体 O. 1 質量部を P G M E A 溶媒 9. 9 質量部で希釈し、マイクロトラック U P A 粒度分布計 (日機装社製)を用いて、粒度分布を測定した。

(分散体実施例2)

顔料組成物 (1) の代わりに前記合成実施例2で合成した顔料組成物 (2)を



用いた以外は分散体実施例1と同様にして、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(2)を調製し、分散体実施例1と同様に評価した。各評価結果を第1表に示す。また、透過率が最小になる波長(Tmin)が5%となる単色分光透過率スペクトルを、従来の緑色顔料であるPG7とPG36の単色分光透過率スペクトルと共に図5に示す。

(分散体比較例1)

5

10

15

顔料組成物(1)の代わりにピグメントグリーン7(塩素化銅フタロシアニン顔料)を用いた以外は分散体実施例1と同様にして、塩素化銅フタロシアニン顔料分散体を調製し、分散体実施例1と同様に評価した。各評価結果を第1表に示す。

(分散体比較例2)

顔料組成物(1)の代わりにピグメントグリーン36(臭素化銅フタロシアニン顔料)を用いた以外は分散体実施例1と同様にして、臭素化銅フタロシアニン顔料分散体を調製し、分散体実施例1と同様に評価した。各評価結果を第1表に示す。

第1表:緑顔料単色分散体

	分散体	分散体	分散体	分散体
ļ	実施例 1	実施例2	比較例1	比較例2
	(分散体1)	(分散体2)	(PG7分散体)	(PG36分散体)_
ž	515	520	495nm	520nm
最大	93.8 %	92.8 %	92.7 %	93.6 %
最小			5 %	
435 nm	38. 7 %	35. 2%	46.0 %	38.2 %
490 nm	86. 0%	79.9 %	92.5 %	89.3 %
545 nm	85.6 %	88.0 %	80.9 %	90.8 %
610 nm	9.2 %	14.6 %	6.9%	21.6 %
(×値)	0. 247	0. 274	0. 214	0. 284
			0. 440	
	61.2	68. 1	45. 9	71. 7
	4.7 cps	4.6 cps	5.8 cps	5.2 cps
10%	29.1	31.5	35. 5	34. 2
50%	53.6	52.8	65. 0	63. 8
90%	101.5	103.4	120. 3	111.9
	最小 435 nm 490 nm 545 nm 610 nm (×値) (y値) (Y値)	実施例 1 (分散体 1) 表 515 最大 93.8 % 最小 435 nm 38.7 % 490 nm 86.0% 545 nm 85.6 % 610 nm 9.2 % (×値) 0.247 (y値) (Y値) 61.2 4.7 cps 10% 29.1 50% 53.6	実施例 1 (分散体 1) (分散体2) 是 515 520 最大 93.8 % 92.8 % 最小 435 nm 38.7 % 35.2% 490 nm 86.0% 79.9 % 545 nm 85.6 % 88.0 % 610 nm 9.2 % 14.6 % (×値) 0.247 0.274 (y値) (Y値) 61.2 68.1 4.7 cps 4.6 cps 10% 29.1 31.5 50% 53.6 52.8	実施例 1 実施例 2 比較例 1 (分散体 1) (分散体 2) (PG7分散体) 最大 515 520 495nm 最大 93.8 % 92.8 % 92.7 % 最小 5 % 435 nm 38.7 % 35.2% 46.0 % 490 nm 86.0% 79.9 % 92.5 % 545 nm 85.6 % 88.0 % 80.9 % 610 nm 9.2 % 14.6 % 6.9% (×値) 0.247 0.274 0.214 (y値) 0.440 (Y値) 61.2 68.1 45.9 4.7 cps 4.6 cps 5.8 cps 10% 29.1 31.5 35.5 50% 53.6 52.8 65.0



10

15

20

25

本発明に係る分散体実施例1、2においては、F10光源の青光源の波長である435 nmにおける前記分光透過率スペクトルの透過率がPG7に比べ低く、調色で消すべき青み成分が少なくなっていることが明らかになった。更に、F10光源の三波長管の副波長である490 nmにおける透過率がPG7、PG36に比べ低く、F10光源の副波長光源を透過しないため、緑色として着色力が高くなることが明らかになった。また、545 nmにおける透過率がPG7に比べ高く、緑色の波長である545 nm付近に高い透過率を持つことが明らかになった。また、610 nmにおける透過率はPG36に比べ低く、赤味成分が少なくなっていることが明らかになった。また、本発明に係る分散体実施例1、2においては、PG7とPG36の間の色度座標領域を表示でき、且つY値が比較的高く、すなわち明度が高いことが明らかになった。

また、本発明に係る分散体実施例 1、2においては、PG7及びPG36に比べて粘度が低く、分散性が良好であった。更に、本発明に係る分散体実施例 1、2においては、PG7及びPG36に比べて平均粒径(50%粒径)が小さいことから、微細化されており、分散性が良好であることがわかった。

C. 感光性緑色組成物の調製

(製造例1)

感光性緑色組成物に用いられる、本発明の緑色顔料よりも黄味が強い、前記領域Cを表示できるカラーフィルター用緑色顔料を製造した。まず、フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。これの1ークロロナフタレン溶液は、600~700nmに光の吸収を有していた。ハロゲン化は、塩化スルフリル3.1重量部、無水塩化アルミニウム3.7重量部、塩化ナトリウム0.46重量部、亜鉛フタロシアニン1重量部を40℃で混合し、臭素4.4重量部を滴下して行った。80℃で15時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、80℃の湯洗浄を行い、90℃で乾燥させ、3.0重量部の精製された臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。この臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料に他の成分を上記合成実施例1と同じ組成で仕込み、同じ方法でニーダーを用い



(感光性緑色組成物実施例1)

5 (1) 黄色顔料分散体の調製

10

15

20

25

顔料組成物(1)の代わりにPY83を用いた以外は分散体実施例1と同様にして、PY83顔料分散体を調製した。

(2) 顔料分散体(Y) の調製

顔料組成物(1)の代わりに、本発明の緑色顔料よりも黄味が強い顔料組成物(Y)を用いた以外は分散体実施例1と同様にして、顔料分散体(Y)を調製した。顔料分散体(1)と同様に測色を行ったところ、y=0.440のとき、×=0.295であった。透過率が最小になる波長(Tmin)が5%となる単色分光透過率スペクトルを、従来の緑色顔料であるPG7とPG36の単色分光透過率スペクトルと共に図6に示す。

(3) 感光性緑色組成物 A の調製

アルカリ可溶型光反応性ポリマーを調製するために、MMA70部、BzMA15部、MAA15部、PGMEA100部をフラスコに仕込み、93℃、窒素雰囲気下で7時間重合した。この反応液の固形分濃度をPGMEAで40.2%に調製した。得られたポリマーの酸価は104mgKOH、ポリスチレン換算の重量平均分子量Mwは24、700であった。

次いで、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(1)、PY83顔料分散体、アルカリ可溶型光反応性ポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(以下、DPPA)、イルガキュア369(商品名)及びPGMEAを下記割合で、室温で混合、攪拌、ろ過して感光性緑色組成物Aを調製した。

<感光性緑色組成物Aの組成>

・臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(1) :49.00部

• P Y 8 3 顔料分散体 : 8. 6 5 部

・アルカリ可溶型光反応性ポリマー : 6.31部



・DPPA (日本化薬㈱製サートマーSR399E)

: 3. 26部

・イルガキュア369(商品名:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

: 2. 49部

· PGMEA

5

:30.29部

(感光性緑色組成物実施例2~3及び感光性緑色組成物比較例1~4)

配合成分を第2表に示すように変更する以外は感光性緑色組成物実施例1と同様と同様の手順で、感光性緑色組成物B~Gを調製した。

第2表:感光性着色組成物配合表

組成(質量部)	実施例 1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例 2	比較例3	比較例4
	(組成物A)	(組成物B)	(組成物C)	(組成物D)	(組成物E)	(組成物F)	(組成物G)
部分臭素化亜鉛	49.00		31.71				
フタロシアニン分散体1	49.00		31.71			_	
部分臭索化亜鉛		52, 46		_		_	_
フタロシアニン分散体2		52.40					
塩素化銅フタロ		_	_	30, 55		25. 36	16. 54
シアニンPG7分散体	_			30. 55		25. 50	10, 54
臭素化銅フタロ				_	53. 61	10. 38	30. 73
シアニンPG36分散体					33. 01	10. 36	30. 73
臭素化亜鉛フタロシ	_	_	20. 18	_	_	_	_
アニン分散体Y			20. 16				
PY83顔料分散体	8, 65_	5.19	5. 76_	27.09	4. 04	21.91	10. 38
アルカリ可溶性							
光反応性ポリマー	6. 31	6. 31	6. 31	6. 31	6. 31	6. 31	6. 31
(固形分40.2%)							
シ ヘ ンタエリスリトール	2 26	3. 26	3. 26	3, 26	3. 26	3. 26	3. 26
へ。ンタアクリレート	3. 26	3. 20	3. 20	3. 20	J. 20	3. 20	3. 20
イルカ・キュア369	2. 49	2. 49	2. 49	2. 49	2. 49	2. 49	2. 49
PGMEA	30, 29	30. 29	30. 29	30. 29	30. 29	30. 29	30, 29

10

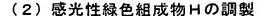
(感光性緑色組成物実施例4)

(1) 黄色顔料分散体の調製

顔料組成物(1)の代わりにPY150を用いた以外は分散体1と同様にして、

15 PY150顔料分散体を調製した。





臭素化亜鉛フタロシアニン分散体(1)及び臭素化亜鉛フタロシアニン分散体(Y)、PY150顔料分散体、実施例1と同じアルカリ可溶型光反応性ポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(以下、DPPA)、イルガキュア369(商品名)及びPGMEAを下記配合割合で、室温で攪拌し、ろ過して感光性緑色組成物Hを調整した。

<感光性緑色組成物 H の組成>

・臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(1) :11.20部

・臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(Y) : 7.47部

10 · P Y 1 5 O 顔料分散体 : 2 8. O O 部

・アルカリ可溶型光反応性ポリマー :8.16部

・DPPA(日本化薬(株製サートマーSR399E) : 4.22部

・イルガキュア369(商品名:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

: 3. 21部

15 · PGMEA : 37. 75部

(感光性緑色組成物実施例5及び感光性緑色組成物比較例5~8)

配合成分を第3表に示すように変更する以外は感光性緑色組成物実施例4と 同様と同様の手順で、感光性緑色組成物 I ~ M を調製した。



組成(質量部)	実施例4	実施例5	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	(組成物H)	(組成物1)	(組成物J)	(組成物K)	(組成物L)	(組成物M)
臭素化亜鉛フタロシアニ ン分散体 1	11. 20	2. 33	_	_	_	_
臭素化亜鉛フタロシアニ ン分散体 Y	7. 47	21.47		_		_
塩素化銅フタロシアニン PG7分散体	-	_	10. 27		7. 93	11. 67
臭素化銅フタロシアニン PG36	1		_	23. 80	14. 00	4. 67
PY150顔料分散体	28. 00	22. 87	36. 40	22. 87	24. 73	30. 33
アルカリ可溶性光反応 性ポリマー(固形分 40.2%)	8. 16	8. 16	8. 16	8.16	8. 16	8. 16
シ゚^゚ンタエリスリトール ^゚ンタアクリレート	4. 22	4. 22	4. 22	4. 22	4. 22	4. 22
イルカ・キュア369	3. 21	3. 21	3. 21	3. 21	3. 21	3, 21
PGMEA	37. 75	37. 75	37. 75	37. 75	37. 75	37. 75

第3表:感光性綠色組成物配合表

D. 緑色画素の形成

5

(緑色画素実施例1~3、緑色画素比較例1~4)

実施例の感光性緑色組成物A乃至C及び比較例の感光性緑色組成物D乃至Gを用いて緑色画素を作成し、下記項目を評価した。評価結果を第3表に示す。

(1)緑色画素の形成

10 10cm画のガラス基板上に、感光性緑色組成物をスピンコーター(MIKA SA製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、塗膜を形成した。この塗膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン製、形式MA 1200)によって、100mJ/cm²の強度(405nm照度換算)でフォトマスクを介して紫外線を照射した。紫外線の照射後、23℃の0.5質量%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、スピン現像機で現像した後、純水で1分間洗浄して乾燥



し、塗膜をクリーンオーブン(忍足研究所(株)製、SCOV-250 Hy-So)により230℃で30分間乾燥し、硬化膜を得た。

(2)色評価

5

形成したカラーフィルター画素を、オリンパス(株)製OSP-SP2OO顕 微分光測光装置で測色した。測定条件は、光源が F1O光源、照明倍率2O倍、ピンホールNo. 7(5 $O\mu$ m)である。

色評価がx=0. 257、y=0. 693となる各硬化膜の膜厚を第三表に示す。色評価でx=0. 257、y=0. 693となる塗膜及び硬化膜を用いて、以後各項目の評価を行った。

10 (3) 硬さ・弾性変形率評価

得られた硬化膜の硬度を、超微小硬度計((株)フィッシャーインスツルメンツ製WIN-HCU)を用い、ビッカース圧子の最大荷重20mNとなる条件で表面硬度を測定した時のユニバーサル硬さ(試験荷重/試験荷重下でのビッカース圧子の表面積:N/mm²)で評価した。

15 また、同時に測定される最大荷重時の変形量及び荷重解除後の変形量から、次 式:

弾性変形率=100-(荷重解除後の変形量/最大荷重時の変形量)×100 に従い、弾性変形率を計算した。

- (4) 残渣、感度、密着性、現像性及び断面形状の評価
- 20 (2)の色評価で硬化膜が×=0.257、y=0.693となる各塗膜に、 超高圧水銀ランプを用いフォトマスクを介して、365 nm、405 nm及び4 36 nmの各波長を含む紫外線を300mJ/cm²の露光量で照射した。但し、 感度評価を行う場合には、50~300mJ/cm²の範囲で露光量を変動させた。 その後、各基板を23℃の0.5質量%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、 25 スピン現像機で現像した後、純水で1分間洗浄し、乾燥した。その後、基板を2 30℃のクリーンオーブン内で30分間ポストベークを行って、基板上に画素パ ターンが配列された画素アレイを作製した。得られた緑色画素について、以下の 評価を行った。結果を第4表に示す。



く残渣>

未露光部の基板表面をエタノールを含ませたレンズクリーナー(商品名トレシー、東レ(株)製)で10回拭き取り、レンズクリーナーの着色の有無を調べ、下記基準で評価した。

- 5 · O: レンズクリーナーが全く着色しない。
 - ・×:レンズクリーナーが着色する。

<感度>

 $20 \mu m$ のライン&スペースが密着する最小露光量を測定し、下記基準で評価した。

- 10 · O: 100 m J / c m²以下で20 μ m の ラインが密着する。
 - ・×:100mJ/c m^2 以下で20 μ mのラインが密着しない。

<密着性>

 $1 \mu m \sim 50 \mu m$ のライン&スペースで、現像工程後に流されずに密着している最小線幅を測定し、下記基準で評価した。

- 15 · O: 10 μ m以下のラインが密着する。
 - ・×:10μm以下のラインが密着しない。

く現像性>

未露光部が完全に溶解した時間を測定し、下記基準で評価した。

- ・◎:20秒~40秒で完全に溶解する。
- 20 ・〇:60秒以内で完全に溶解する。
 - ・×:60秒以内で完全に溶解しない。

く断面形状>

実施例1~3及び比較例1~4において基板に作製した画素を、ライン&スペースに対して垂直にガラス基板ごと切断し、真横からの断面写真を走査電子顕微 25 鏡にて撮影した。倍率は10,000倍とした。撮影された写真上で、画素断面の上底と下底の長さを測定し、下底の長さに対する上底の長さの比率(上底/下底)を求めた。得られた比率を、下記基準で評価した。

・〇:比率が1未満である。



・×:比率が1以上である。

第4表:綠画素実施例

			第 4 3	衣:	美心例			
組成(質量	部)	実施例 1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		(組成物A)	(組成物B)	(組成物C)	(組成物D)	(組成物E)	(組成物F)	(組成物G)
非反応性	成分/反				0. 25			
応性成分	(b/a) 比							
顔料/ビ	ヒクル比				0. 7	p		
PG7/PG3	6顔料比	_	_	_	+		2.4	0.5
黄/緑顔	———— 料比	0. 2	0.1	0.1	0. 9	0. 1	0.6	0. 2
色度	x値				0. 257			
	y値				0. 693			
	Y値	31.5	29. 5	31.9	24.6	27. 9	25. 6	26. 7
膜厚(μm)	2.49	2. 61	2. 45	2. 93	4. 92	3, 12	3.75
ュニハ゜ーサル码 (N/mm²)	Įζ	630	630	630	550	400	500	450
弾性変形	率 (%)	30	30	30	32	20	29	23
残渣		0	0	0	×	×	×	×
感度		0	0	0	0	×	0	×
密着性		0	0	0	0	×	0	×
現像性		0	0	· ©	×	×	×	×
形状		0	0	0	0	×	×	×

5

10

15

本発明に係る緑色顔料を用いた実施例 1、 2 は、膜厚が 2. 4 9、 2. 6 1 μ mと薄いもので、単一画素で F 1 0 光源で測色した時の C I Eの X Y Z 表色系における x 座標が 0. 2 5 7、 y 座標が 0. 6 9 3 を実現でき、且つ刺激値 Y が 3 1. 5、 2 9. 5 と透過率が高かった。また、本発明に係る緑色顔料に更に本発明の緑色顔料よりも黄味が強い、前記領域 C を表示できる緑色顔料を組み合わせて用いた実施例 3 は、膜厚が 2. 4 5 μ mと更に薄いもので、単一画素で F 1 0 光源で測色した時の C I Eの X Y Z 表色系における x 座標が 0. 2 5 7、 y 座標が 0. 6 9 3 を実現でき、且つ刺激値 Y が 3 1. 9 と透過率が更に高かった。本発明に係る緑色顔料を用いた実施例はいずれも、膜厚が薄く、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状の点においても優れた画素が得られた。

一方、緑色顔料としてPGフを用いた比較例1は、実施例と同様の色度(x、



y)を実現するためには、黄色顔料/緑色顔料= 0.9と黄色顔料を多く含む必要があり、膜厚は 2.93 μ mとなって、且つ得られた刺激値 Y は 24.6であり比較的暗い画素となった。また膜厚が厚いため、残渣、現像性に劣るものとなった。

5 また、緑色顔料としてPG36を用いた比較例2は、実施例と同様の色度(x、y)を実現するためには、膜厚を厚く4.92μmとする必要があり、透過率も実施例1、2に劣るものであった。また膜厚が厚いため、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状のいずれにおいても劣るものとなった。

また、緑色顔料としてPG7とPG36を組み合わせて用いた比較例3、4は、 実施例と同様の色度(x、y)を実現するためには、膜厚はPG36よりも改善 されているものの厚くする必要があり、透過率もPG7よりも改善されているも のの実施例に劣るものであった。また膜厚が厚いため、残渣、現像性、形状に劣 るものとなった。

(緑色画素実施例4、5、緑色画素比較例5~8)

15 実施例の感光性緑色組成物 H. I 及び比較例の感光性緑色組成物 J 乃至 M を用いて緑色画素を作成し、実施例 1 と同じ項目を同様に評価した。なお、色評価が x = 0.310、y = 0.630となる各硬化膜の膜厚を第5表に示す。色評価で x = 0.310、y = 0.630となる塗膜及び硬化膜を用いて、各項目の評価を行った。評価結果を第5表に示す。

×



現像性

形状

15

組成(質量	部)	実施例4 (組成物H)	実施例5 (組成物1)	比較例5 (組成物J)	比較例6 (組成物K)	比較例7 (組成物L)	比較例8 (組成物M)
非反応性成分/ 0.19							
	} (b/a) 比						
顔料/ピヒ	か比			0.	50		
PG7/PG36	顔料比	_	_			0.57	2. 50
黄/緑顔料	4比	1.5	1.0	3, 5	1.0	1.1	1.9
色度	x値			0. 3	310		
	y値	0. 630					
	Y値	55.3	56. 2	51.0	53. 6	52. 9	51.6
膜厚(μm)		1.85	2. 15	2, 55	2. 83	2.74	2. 60
ュニハ・ーサル硬	さ(N/mm²)	600	600	550	400	450	500
弾性変形	率 (%)	20	20	23	32	29	26
残渣		0	0	×	×	×	×
感度		0	0	0	×	×	0
密着性		0	0	×	×	×	×

×

×

第4表:綠画素実施例

5 本発明に係る感光性着色組成物である実施例 4、5は、膜厚が 1.85 μm、2.15 μmと薄いもので、単一画素でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系における×座標が 0.310、y座標が 0.630を実現でき、且つ刺激値 Yが55.7、56.2と透過率が高かった。緑色顔料に対する黄色顔料の質量比(黄色顔料/緑色顔料)が 1.6以下となる割合でも、単一画素でF10光源で測色した時にCIEのXYZ表色系において×座標が 0.310、y座標が 0.630の範囲の×y色度座標領域を表示できた。本発明に係る感光性着色組成物である実施例 4、5は、膜厚が 1.85 μm、2.15 μmと薄く、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状の点においても優れた画素が得られた。

0

0

0

0

一方、緑色顔料としてPG7を用いた比較例5は、実施例4と同様の色度(x、y)を実現するためには、黄色顔料/緑色顔料=3.5と黄色顔料を多く含む必



10

20

要があり、膜厚は2.55μmとなって、且つ得られた刺激値 Y は51.0であり比較的暗い画素となった。また膜厚が厚いため、残渣、密着性、現像性に劣るものとなった。

また、緑色顔料としてPG36を用いた比較例6は、実施例4と同様の色度(x、y)を実現するためには、膜厚を厚く2.83 μ mとする必要があり、透過率も実施例1、2に劣るものであった。また膜厚が厚いため、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状のいずれにおいても劣るものとなった。

また、緑色顔料としてPG7とPG36を組み合わせて用いた比較例7、8は、 実施例4と同様の色度(×、y)を実現するためには、膜厚はPG36よりも改善されているものの厚くする必要があり、透過率もPG7よりも改善されている ものの実施例に劣るものであった。また膜厚が厚いため、残渣、密着性、現像性 に劣るものとなった。

E. カラーフィルターの作製

(カラーフィルター実施例1)

15 (1) ブラックマトリックスの形成

厚み1.1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に、感光性の黒色樹脂CK-2000(富士ハントテクノロジー(株)製の商品名)をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚1.0μmの遮光層を形成した。当該遮光層を超高圧水銀ランプで遮光パターンに露光した後に、0.5 w t %水酸化カリウム水溶液で現像し、その後、基板を230℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

(2) 着色層の形成

上記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、感光性赤色組成 25 物CR-2000(富士ハントテクノロジー(株)製の商品名)をスピンコーティング法により塗布(塗布厚み2.0μm)し、その後、70℃のオーブン中で30分間乾燥した。

次いで、感光性赤色組成物の塗膜から100μmの距離にフォトマスクを配置



10

15

20

してプロキシミティアライナにより2. 0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域のみに紫外線を10秒間照射した。次いで、0.5 wt%水酸化カリウム水溶液(液温23℃)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を230℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。

次に、上記感光性緑色組成物Aを用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

さらに、感光性青色樹脂組成物 CB-2000(富士ハントテクノロジー(株) 製の商品名)を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素 を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤(R)、緑(G)、青 (B) の3色からなる着色層を形成し、カラーフィルターを得た。

(3) 保護膜の形成

着色層を形成したガラス基板上に、クリアレジスト(JSR(株)製、商品名オプトマーSS6917)をスピンコーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚2μmの塗膜を形成した。この塗膜から100μmの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域のみに紫外線を10秒間照射した。次いで、0.5wt%水酸化カリウム水溶液(液温23℃)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、着色層と保護膜を有するカラーフィルターを得た。

(4)スペーサーの形成

着色層を形成したガラス基板上に、下記組成の柱レジスト(富士フィルムオー リン (株) 製、商品名カラーモザイク、品番 C K - 2 O O O)をスピンコーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚 5 μ mの塗布膜を形成した。この塗膜から1 O O μ mの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより 2. O k Wの超高圧水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形



10

成領域のみに紫外線を10秒間照射した。次いで、0.5 w t %水酸化カリウム 水溶液 (液温23℃) 中に1分間浸漬してアルカリ現像し、未硬化部分のみを除 去した。その後、基板を230℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱 処理を施して固定スペーサーを形成し、着色層とスペーサーを有するカラーフィルターを得た。得られたカラーフィルターは、色再現域が広く且つ透過率の高いカラーフィルターであった。

(カラーフィルター実施例2)

緑色画素を形成するために上記感光性緑色組成物Aに代えて感光性緑色組成物Bを用いた以外はカラーフィルター実施例1と同様にして、着色層と保護膜を有するカラーフィルター及び着色層とスペーサーを有するカラーフィルターを得た。

得られたカラーフィルターは、色再現域が広く且つ透過率の高いカラーフィルターであった。

E. 液晶パネルの作製

15 上記実施例で得られたカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板 温度200℃でアルゴンと酸素を放電ガスとし、DCマグネトロンスパッタリン グ法によってITOをターゲットとして透明電極膜を形成した。その後、更に透 明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

次いで、上記カラーフィルターと、TFTを形成したガラス基板とを、エポキ 20 シ樹脂をシール材として用い、150℃でO.3kg/cm²の圧力をかけて接合 してセル組みし、TN液晶を封入して、本発明の液晶パネルを作製した。

産業上の利用可能性

25 以上説明したように、本発明に係る緑色顔料は従来の緑色顔料では表示できない色座標を表示でき、緑色としての着色力に優れ青味が強すぎず、且つ透過率が高いことからカラーフィルターの緑色画素を形成するのに好適に用いられる。本発明に係る緑色顔料は比較的少量の顔料で充分な発色が得られるため、それ自体



10

15

20

25

の使用量を少なくすることができると共に、調色のために混合される黄色顔料又は黄味の強い緑色顔料の使用量も少なくすることができるので、薄くて透明性の高い、色純度に優れた緑色画素を形成できる。

本発明に係る感光性着色組成物は、上記本発明の緑色顔料を用いるので、少な い顔料使用量で各規格に定められた緑色画素の色に近づけることができ、その結 果、カラーフィルターの画素を形成する場合に膜厚を薄くすることができ、製版 性が向上してフォトリソグラフィーで微細形状を形成しやすくなる。また、黄色 顔料の混合量が少なくても充分に黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素及 び/又は薄くて透明性の高い色純度に優れた緑色画素を形成でき、更に、従来の 緑色顔料を用いる場合よりも薄い膜厚で色再現域を広げることができる。また、 本発明の緑色顔料は透過率が高いため、さらに黄色顔料と組合せて緑色画素を形 成する場合に、色座標の着色力が高い領域(高濃度領域)においても従来よりも 薄い膜厚で透過率を高くできる。従って、本発明に係る感光性着色組成物を用い てカラーフィルターを形成する場合には、色再現域が広く、且つ透過率が高いカ ラーフィルターを形成することができる。本発明に係る感光性着色組成物を用い てカラーフィルターを形成する場合には、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料を用 いた従来の感光性着色組成物を用いて形成する場合と比べて、カラーフィルター の光の透過性が上がるため、強いバックライトが必要なくなり、液晶パネルのコ ストアップや消費電力の増加を抑えることができる。

上記本発明の緑色顔料に第二の緑色顔料として更に黄味が強い緑色顔料を組み合わせて用いられる場合、特に、第二の緑色顔料として前記領域Cを表示できる緑色顔料を組み合わせて用いられる場合には、本発明に係る感光性着色組成物は、より薄い膜厚で、各規格の緑色画素に近づけ、反応性成分の配合割合が高く、製版性に優れる感光性着色組成物が得られ、色再現域が広く、且つ透過率が高いカラーフィルターを形成できる。

さらに、本発明に係る感光性着色組成物においては、使用される緑色顔料及び 黄色顔料の配合割合が減り、それに伴って分散剤の使用量も減る結果、光硬化反 応に関与する感光性成分の配合割合が増え、硬度、弾性、形状、膜厚均一性等の



諸物性に優れた緑色画素が得られる。

このような本発明に係る緑色顔料を用いた緑色画素は色再現領域が広く、且つ、透過率が高く、且つ、諸物性にも優れているため、係る緑色画素を備えた表示性能の高いカラーフィルター及び液晶パネルを用いて、SRGB等のマルチメディアモニターの表示規格、或いは、NTSC、EBU等のカラーテレビの表示規格のような色座標の着色力が高い領域(高濃度領域)をも満足し得る液晶表示装置を製造することが可能となる。



請求の範囲

1. フタロシアニングリーン顔料からなり、単体で F 1 0 光源で測色した時の C I E の X Y Z 表色系において下記方程式 1、2 及び 3 で囲まれる x y 色度座標領域を表示できる、カラーフィルター用緑色顔料。

(方程式1)

 $y = 2.640 \times x + 0.080$

但し方程式1において、0.180< x < 0.230

(方程式2)

y = 5261.500×x⁴-6338.700×x³+2870.400×x²-580.730×x+44.810 但し方程式 2 において、0.230<x<0.350 (方程式 3)

 $y = -36.379 \times x^{3} + 37.410 \times x^{2} - 13.062 \times x + 1.907$

但し方程式3において、0.180< x < 0.350

15

5

- 2. 前記フタロシアニングリーン顔料は、380~780 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長(Tmax)が500~520 nmである、請求の範囲第1項に記載のカラーフィルター用緑色顔料。
- 20 3. 前記フタロシアニングリーン顔料が臭素化亜鉛フタロシアニンである、請求の範囲第1項又は第2項に記載のカラーフィルター用緑色顔料。
 - 4. 前記臭素化亜鉛フタロシアニンが1分子中に臭素を平均13個未満含有する、 請求の範囲第3項に記載のカラーフィルター用緑色顔料。

25

5. 平均一次粒子径が O. O 1 ~ O. 1 μ m である請求の範囲第 3 項又は第 4 項に記載の臭素化亜鉛フタロシアニンを含有する、カラーフィルター用緑色顔料分散体。



6. 硬化反応に関与する反応性成分、前記請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載のカラーフィルター用緑色顔料を含む1又は2以上の着色成分を含する、カラーフィルター用感光性着色組成物。

5

15

20

- 7. 前記着色成分中に前記カラーフィルター用緑色顔料を30質量%より多く含む、請求の範囲第6項に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。
- 8. 前記着色成分中の緑色顔料の全量を基準として前記カラーフィルター用緑色 10 顔料を50質量%以上含む、請求の範囲第6項又は第7項に記載のカラーフィル ター用感光性着色組成物。
 - 9. 硬化反応に関与する反応性成分、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で囲まれる×y色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式4、5及び6で囲まれる×y色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種を少なくとも含む着色成分を含有する、カラーフィルター用感光性着色組成物。

(方程式1)

 $y = 2.640 \times x + 0.080$

但し方程式1において、0.180<x<0.230

(方程式2)

25 y=5261.500××⁴-6338.700××³+2870.400××²-580.730××+44.810 但し方程式 2 において、0.230<×<0.350

(方程式3)

 $y = -36.379 \times x^3 + 37.410 \times x^2 - 13.062 \times x + 1.907$



但し方程式3において、0.180< x < 0.350 (方程式4)

 $y = 8.000 \times x - 1.513$

但し方程式4において、0.260<×<0.270

5 (方程式5)

y = -1051.300× x ⁴+1176.900× x ³-450.880× x ²+62.131× x -0.836 但し方程式 5 において、0.260< x < 0.350

(方程式6)

 $y = 5746.700 \times x^{4} - 7310.300 \times x^{3} + 3493.200 \times x^{2} - 744.610 \times x + 60.251$

10 但し方程式6において、0.270< x < 0.350

10. 前記第一の緑色顔料は、380~780 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長(Tmax)が500~520 nmであり、前記第二の緑色顔料は、380~780 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長(Tmax)が520~535 nmである、請求の範囲第9項に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

11. 前記第一の緑色顔料及び前記第二の緑色顔料において、フタロシアニングリーン顔料の中心金属が同じである、請求の範囲第9項又は第10項に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

12. 前記第一の緑色顔料及び前記第二の緑色顔料が臭素化亜鉛フタロシアニンである、請求の範囲第9項から第11項までのいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

25

20

15

13. 前記第一の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンが1分子中に臭素を平均13個未満含有し、前記第二の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンが1分子中に臭素を平均13個以上含有する、請求の範囲第12項に記載のカラーフィルタ



一用感光性着色組成物。

5

10

20

25

- 14. 前記臭素化亜鉛フタロシアニンの平均一次粒子径が 0. 01~0. 1 μ m である、請求の範囲第12項又は第13項に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。
- 15. 前記反応性成分(a)に対する前記着色成分以外の非反応性成分(b)の質量比(b/a)が0. 45以下である、請求の範囲第6項から第14項までのいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。
- 16. 顔料/ビヒクル比がO. 25~1. Oである、請求の範囲第6項から第1 5項までのいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。
- 17. 前記着色成分として、更に少なくとも1以上の黄色顔料を含有する、請求 0 の範囲第6項から第16項までのいずれかに記載のカラーフィルター用感光性 着色組成物。
 - 18. 前記カラーフィルター用緑色顔料を含む緑色顔料及び黄色顔料を、前記緑色顔料に対する前記黄色顔料の質量比(黄色顔料/緑色顔料)が1. 6以下となる割合で含有することを特徴とする、請求の範囲第6項から第17項までのいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。
 - 19. 前記請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載のカラーフィルター用緑色顔料を含む1又は2以上の顔料を含有する緑色画素を設けたことを特徴とするカラーフィルター。
 - 20. 前記請求の範囲第6項から第18項までのいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物を用いて形成した緑色画素を設けたことを特徴とする



カラーフィルター。

2 1. 前記緑色画素は、膜厚が 2. 7 μ m以下であり、且つ、単一画素で F 1 0 光源で測色した時の C I Eの X Y Z 表色系において x 座標が O. 2 1 \le x \le O. 3 O、 y 座標が O. 5 5 \le y \le O. 7 1 及び刺激値 Y が 2 9 \le Y の範囲の色空間を表示できることを特徴とする、請求の範囲第 1 9 項又は第 2 O 項に記載のカラーフィルター。

15

20

5

23. 硬化反応に関与する反応性成分、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式4、5及び6で囲まれるxy色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種を少なくとも含む着色成分を含有する、カラーフィルター用感光性着色組成物を用いて形成した緑色画素を設けたことを特徴とするカラーフィルター。

25 (方程式1)

 $y = 2.640 \times x + 0.080$

但し方程式1において、0.180< x < 0.230

(方程式2)





y = 5261. 500× x ⁴ - 6338. 700× x ³ + 2870. 400× x ² - 580. 730× x + 44. 810 但し方程式 2 において、0. 230 < x < 0. 350

(方程式3)

 $y = -36.379 \times x^{3} + 37.410 \times x^{2} - 13.062 \times x + 1.907$

5 但し方程式3において、0.180<x<0.350

(方程式4)

 $y = 8.000 \times x - 1.513$

但し方程式4において、0.260<x<0.270

(方程式5)

y = -1051.300× x ⁴+1176.900× x ³-450.880× x ²+62.131× x -0.836 但し方程式 5 において、0.260 < x < 0.350 (方程式 6)

y = 5746. 700× x ⁴ - 7310. 300× x ³ + 3493. 200× x ² - 744. 610× x + 60. 251 但し方程式 6 において、0. 270 < x < 0. 350

15

24. 前記緑色画素は、膜厚が2. 5μ m以下であり、且つ、CIEのXYZ表色系において×座標が0. $25 \le x \le 0$. 32、y座標が0. $55 \le y \le 0$. 7 5及び刺激値Yが30 \le Yの範囲の色空間を表示できることを特徴とする、請求の範囲第23項に記載のカラーフィルター。

20

25

- 25. 前記緑色画素は、前記第一及び第二の緑色顔料を含む緑色顔料及び黄色顔料を、前記緑色顔料に対する前記黄色顔料の質量比(黄色顔料/緑色顔料)が1. 6以下となる割合で含有し、単一画素でF10光源で測色した時にCIEのXY 2表色系において×座標が0.25 \le x \le 0.32、y座標が0.55 \le y \le 0.75の範囲の×y色度座標領域を表示できることを特徴とする、請求の範囲第23項に記載のカラーフィルター。
- 26. 前記緑色画素の硬度が500N/mm²以上又は弾性変形率が20%以上で





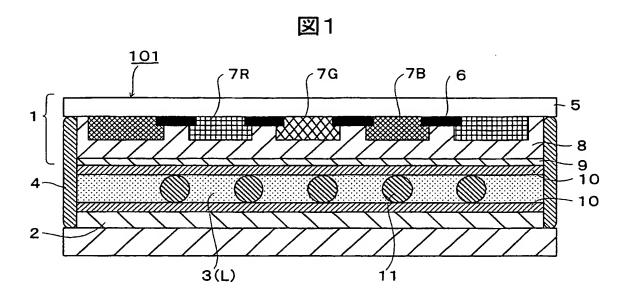
あることを特徴とする、請求の範囲第19項から第25項までのいずれかに記載のカラーフィルター。

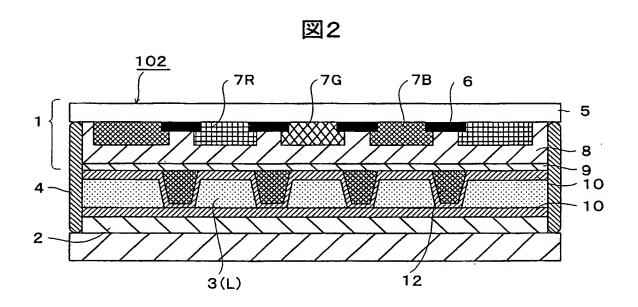
27. 前記緑色画素の断面の下底の長さに対する上底の長さの比が1未満である ことを特徴とする、請求の範囲第19項から第26項までのいずれかに記載のカ ラーフィルター。

28. 前記請求の範囲第19項から第27項までのいずれかに記載のカラーフィルターと液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネ10 ル。



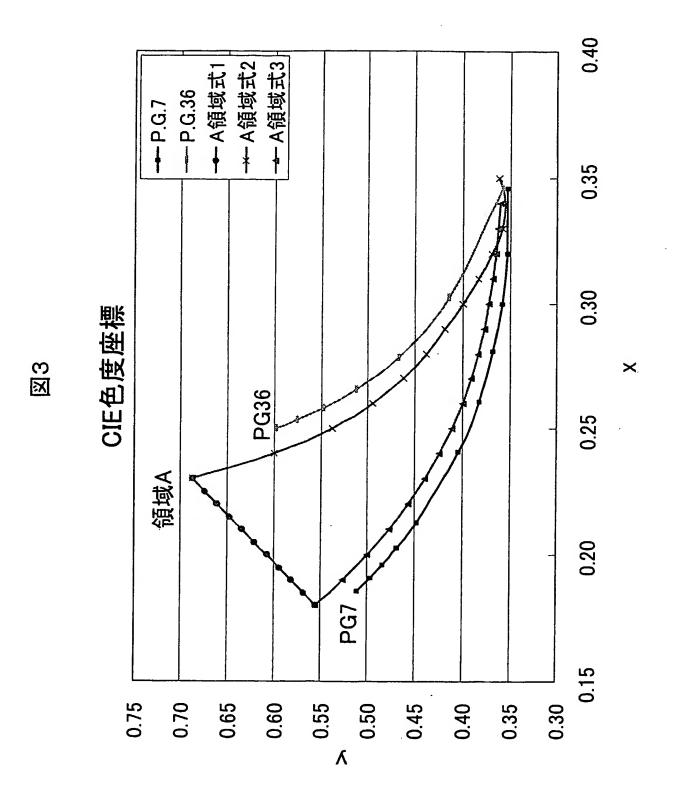






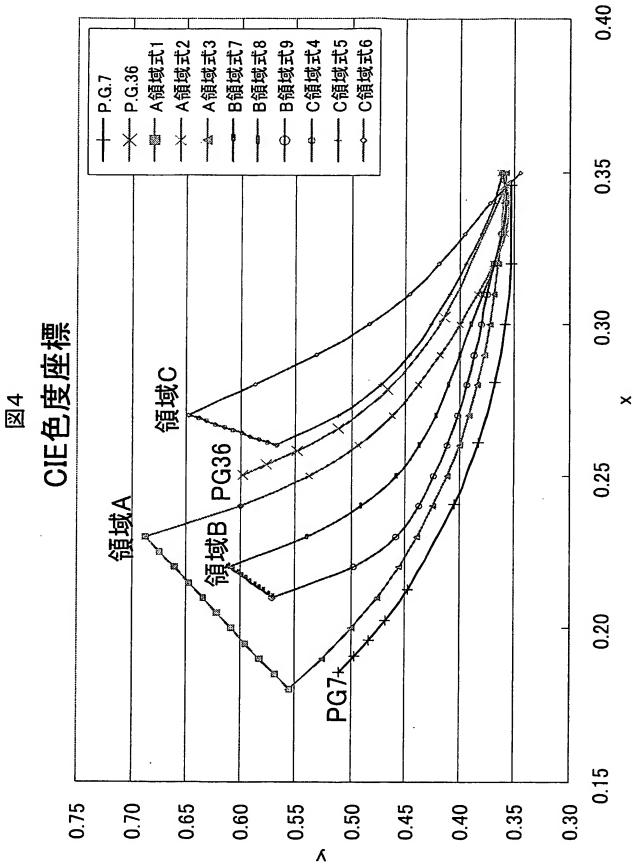






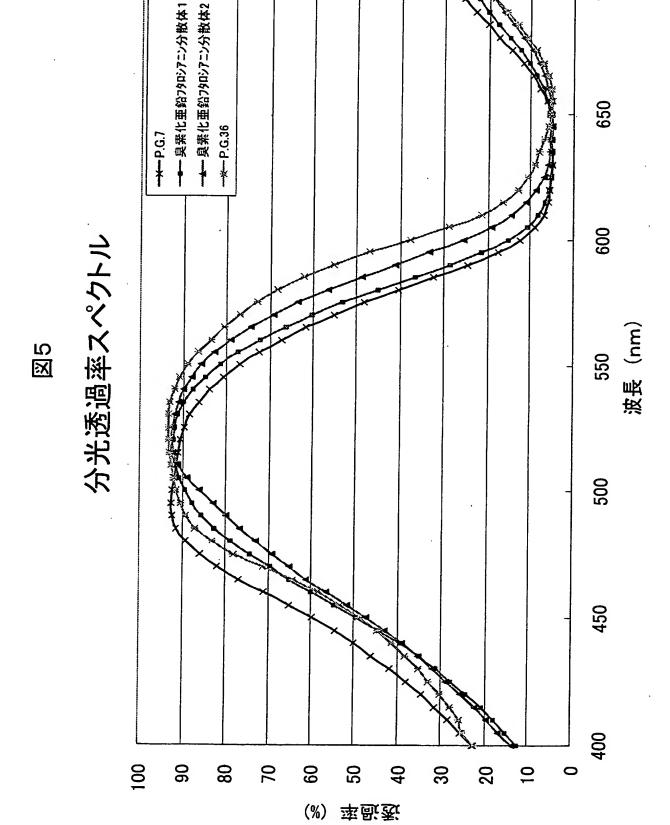














(%)

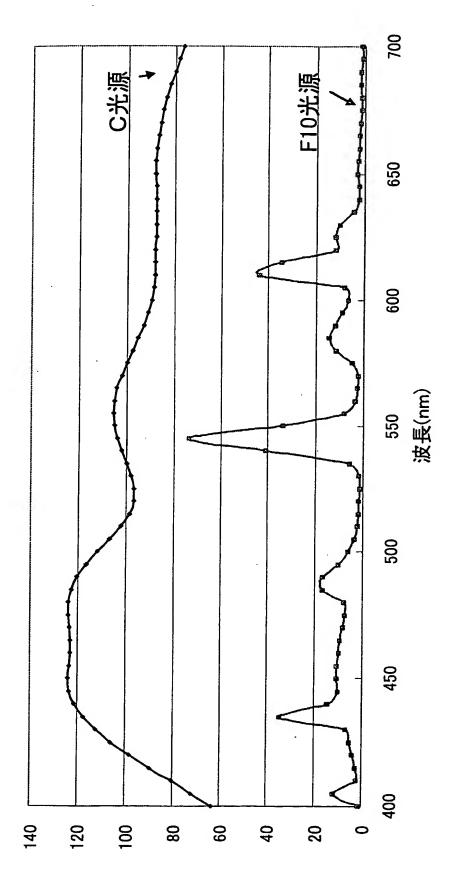
率過透





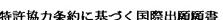


<u>网</u>





020026PCT



特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2003年07月23日 (23.07.2003) 水曜日 14時40分19秒

	原本(出願用)- 印刷日	時 2003年07月23日 (23.07.2003) 水曜日 14時40分19秒
0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	PCT
0-2	国際出願日	(23, 7, 03)
		· 多盾ED
0-3	(受付印)	文领59
	L	
0-4	様式-PCT/RO/101	
	この特許協力条約に基づく国際	
	出願願書は、	·
0-4-1	右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.92
0-5	申立て	(updated 01.01.2003)
0-3	• •	
	出願人は、この国際出願が特許 協力条約に従って処理されるこ	
	とを請求する。	·
0-6	出願人によって指定された受理	日本国特許庁(RO/JP)
0-7	官庁 出願人又は代理人の書類記号	020026PCT
<u> </u>	発明の名称	カラーフィルター用緑色顔料、緑色顔料分散体、感光
	,	カラーフィルス
		THE CHAIN WAY AND A LAND A MAN AND A
II	出願人	
11-1	この欄に記載した者は	出願人である(applicant only)
11-2	右の指定国についての出願人で	米国を除くすべての指定国 (all designated States
	ある。	except US)
II-4ja	名称	大日本印刷株式会社
II-4en	Name	DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.
II-5ja	あて名:	162-8001 日本国
		東京都新宿区
II-5en	 Address:	市谷加賀町一丁目1番1号
11 00	Address:	1-1, Ichigaya-kagacho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001
		Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
11-8	電話番号	03-3266-2571
11-9	ファクシミリ番号	03-3266-3696
III-1	その他の出願人又は発明者	
111-1-1	この欄に記載した者は	出願人である(applicant only)
111-1-2	右の指定国についての出願人で	米国を除くすべての指定国(all designated States
	 ある。	except US)
III-1-4j a	名称	大日本インキ化学工業株式会社
III-1-4e	Name	DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED
 	あて名:	174-8520 日本国
a		東京都 板橋区
		坂下3丁目35番58号
III-1-5e n	Address:	35-58, Sakashita 3-chome,
		Itabashi-ku, Tokyo 174-8520
III-1-6	国際 (国名)	Japan 日本園 ID
111-1-7	国籍(国名) 住所(国名)	日本国 JP
	正別 (国名)	日本国 JP





特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2003年07月23日 (23.07.2003) 水曜日 14時40分19秒

III-2	その他の出願人又は発明者	
111-2-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
111-2-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ(US only)
III-2-4j	ある。 氏名(姓名)	立沢 雅博
III-2-4e	Name (LAST, First)	TATSUZAWA, Masahiro
" []]—2—5j	あて名:	162-8001 日本国
III-2-5e	Address:	東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 c/o DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. 1-1, Ichigaya-kagacho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001 Japan
111-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
111-2-7	住所 (国名)	日本国 JP
111-3	その他の出願人又は発明者	
III-3-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
111-3-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ(US only)
III-3-4j a	ある。 氏名(姓名)	瀬賀 俊介
III-3-4e	Name (LAST, First)	SEGA, Shunsuke
III-3-5j	あて名:	162-8001 日本国
III-3-5e n	Address:	東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 c/o DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. 1-1, Ichigaya-kagacho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8001
		Japan
111-3-6	国籍(国名)	日本国 JP
111-3-7	住所(国名)	日本国 JP
111-4	その他の出願人又は発明者	NAME AND ADDRESS OF TAXABLE PARTY.
III-4-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
111-4-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ(US only)
III-4-4j a	氏名(姓名)	西尾 曉隆
III-4-4e n	Name (LAST, First)	NISHIO, Akitaka
III-4-5j a	あて名:	572-0053 日本国
III-4-5e n	Address:	大阪府 寝屋川市 中神田町19-22 19-22, Nakakanda-machi, Neyagawa-shi, Osaka 572-0053 Japan
III-4 -6	国籍(国名)	日本国 JP
III-4-7	住所 (国名)	日本国 JP







特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2003年07月23日 (23.07.2003) 水曜日 14時40分19秒

III-5	その他の出願人又は発明者	
III-5-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
111-5-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ(US only)
	ある。	
III-5-4j a	氏名(姓名)	工藤 新
/ III - 5-4e	Name (LAST, First)	KUDOU, Arata
111-5-5j	あて名:	314-0015 日本国
ŭ		茨城県 鹿島郡
		神栖町知手3428−1、NKK条鋼寮 K-309
III-5-5e n	Address:	NKK Jyoukou-ryou K-309, 3428-1, Shitte,
		Kamisu-machi, Kashima-gun, Ibaraki 314-0015
		Japan
III - 5-6	国籍 (国名)	日本国 JP
111-5-7	住所(国名)	日本国 JP
111-6	その他の出願人又は発明者	HTE U
III -6- 1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-6-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ(US only)
	ある。	
III-6-4j a	氏名(姓名)	木内 栄一
III -6 -4e n	Name (LAST, First)	KIUCHI, Eiichi
III-6-5j	あて名:	287-0066 日本国
•		千葉県 佐原市
		堀之内1954
III-6-5e n	Address:	1954 Horinouchi,
		Sawara-shi, Chiba 287-0066
III -6-6	 国籍(国名)	Japan 日本国 JP
111-6-7	住所(国名)	日本国 JP
111-7	その他の出願人又は発明者	日本国 07
111-7-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
111-7-2	右の指定国についての出願人で	米国のみ(US only)
	ある。	
III-7-4j	氏名(姓名)	勝部 浩史
III-7-4e	Name (LAST, First)	KATSUBE, Hiroshi
III-7-5j	あて名:	114-0015 日本国
а		東京都 北区 中里
		3-14-17
III-7-5e	Address:	14-17, Nakazato 3-chome,
-		Kita-ku, Tokyo 114-0015
		Japan
III-7-6	国籍(国名)	日本国 JP
111-7-7	住所(国名)	日本国 JP





特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2003年07月23日 (23.07.2003) 水曜日 14時40分19秒

020026PCT

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知 のあて名	
	下記の者は国際機関において右 記のごとく出願人のために行動	代理人(agent)
IV-1-1 ja	する。 氏名(姓名)	· 岸本 達人
IV-1-len	Name (LAST, First)	F 本 连へ KISHIMOTO, Tatsuhito
IV-1-2ja	あて名:	104-0031 日本国
IV~1−2en	Address:	東京都 中央区 京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 c/o TOKYO CENTRAL PATENT FIRM
17 1 2011	Address.	Oak Building Kyobashi 4th Floor, 16-10, Kyobashi 1-chome, Chuou-ku, Tokyo 104-0031 Japan
IV-1-3	電話番号	03-5524-2323
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-5524-2325
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1 ja	氏名	山下 昭彦
IV-2-len	Name(s)	YAMASHITA, Akihiko
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	KR US
V-5	指定の確認の宣言	
	出願人は、9(b)の規定に基がした。 は規則4.9(b)の規定に基めらう。 特許協力条約のもとで認めらう。 特許協力条約の国の指定を国の指定を認めると、V-6欄に示した。 に定をはないる指定がびびいるとのでは、 には認いるによるがでいる。 にはいるによりがない。 にはいるによりない。 にはいるによりない。 にはいるには、 にはいるによりない。 にはいるにはいるによりない。 にはいるにはいるにはいるにはいるにはいるにはいるにはいるにはいるにはいるにはいる	
	り下げられたものとみなされる	
V-6	ことを宣言する。 指定の確認から除かれる国	なし (NONE)
VI-1	佐の国内出願に基づく優先権主	
	張	
VI-1-1	出願日	2002年07月24日(24. 07. 2002)
VI-1-2	出願番号	特願2002-215169
VI-1-3	国名	日本国 JP
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主 張	
VI-2-1	出願日	2003年07月16日(16.07.2003)
VI-2-2	出願番号	特願2003-275219
VI-2-3	国名	日本国 JP
	<u> </u>	



特許協力条約に基づく国際出願願書 原本 (出願用) - 印刷日時 2003年07月23日 (23.07.2003) 水曜日 14時40分19秒

020026PCT

VI-3	先の国内出願に基づく優先権主		
	張		•
VI-3-1	出願日	2003年07月16日(16.07.20	003)
VI-3-2	出願番号	特願2003-275222	
VI-3-3	国名	日本国 JP	
VI-4	優先権証明書送付の請求		
	上記の先の出願のうち、右記の 番号のものについては、出願書	VI-1, VI-2, VI-3	
	類の認証謄本を作成し国際事務		
	局へ送付することを、受理官庁		
VII-1	に対して請求している。 特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁(ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	_	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国		
	際出願日における出願人の資格		
VIII-3	に関する申立て 先の出願の優先権を主張する国	·	
VIII 5	院出願日における出願人の資格	_	
	に関する申立て		
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国 を指定国とする場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性		
	喪失の例外に関する申立て		
IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	6	-
1X-2	明細書	61	
IX-3 IX-4	請求の範囲	7	FZARCTOO TVT
1X-4 1X-5	要約 図面	1	EZABSTOO. TXT
IX-3 IX-7	合計	81	I .
	添付書類	81	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	✓	_
IX-17	PCT-EASYディスク	<u> </u>	フレキシフ・ルテ・ィスク
IX-18	その他	- 納付する手数料に相当する	
1. 10	1-5 0 AIR	特許印紙を貼付した書面	1
IX-18	その他	国際事務局の口座への振込	-
		を証明する書面	1
IX-19	要約書とともに提示する図の番	3	<u> </u>
	号		
1X-20	国際出願の使用言語名:	日本語	2
X-1	提出者の記名押印	(SQ FACE	3
		No.	
X-1-1	氏名(姓名)	岸本 達人 ご返ぶ	9
X-2	提出者の記名押印	- Prince	\
		「同時報	
X-2-1	氏名(姓名)	山下昭彦	<i>)</i>
	1		

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
	の実際の受理の日	





特許協力条約に基づく国際出願願書 原本(出願用) - 印刷日時 2003年07月23日 (23.07.2003) 水曜日 14時40分19秒 020026PCT

10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の 日	·
10-5	出願人により特定された国際調 査機関	
10-6	調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付し ていない	
		国際事務局記入欄
11-1	記録原本の受理の日	



ATENT COOPERATION REATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

KISHIMOTO, Tatsuhito c/o TOKYO CENTRAL PATENT FIRM Oak Building Kyobashi 4th Floor, 16-10 Kyobashi 1-chome Chuou-ku, Tokyo 104-0031 Japan

Date of mailing (day/month/year) 16 September 2003 (16.09.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 020026PCT	International application No. PCT/JP03/09344

The applicant is hereby **notified** that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. et al (for all designated States except US) TATSUZAWA, Masahiro et al (for US)

International filing date

23 July 2003 (23.07.03)

Priority date(s) claimed : 24 July 2002 (24.07.02) 16 July 2003 (16.07.03)

16 July 2003 (16.07.03) 16 July 2003 (16.07.03)

Date of receipt of the record copy by the International Bureau

15 August 2003 (15.08.03)

List of designated Offices

National: KR, US

事務処理欄 要.否 担当 美

WITH THANKS

SEP. 2 4, 2003

TOKYO CENTRAL

PATENT FIRM

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

X time limits for entry into the national phase - see updated important information (as of April 2002)

X confirmation of precautionary designations (if applicable)

X requirements regarding priority documents (if applicable)

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer:

Patricia Blanchet (Fax 338 9090)

Telephone No. (41-22) 338 9655

Facsimile No. (41-22) 338.90.90



PATENT COOPERATION

To:

16-10

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOV. 1 0. 2003

TOKYO CENTRA

_KISHIMOTO, Tatsuhito C/O TOKYO CENTRAL PATENT FIRM Oak Building Kyobashi 4th Floor,

Kyobashi 1-chome Chuou-ku, Tokyo 104-0031

事務外	几理欄_
事務処理	要: 变
担当	7本

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

OF PRIORITY DOCUMENT

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL

Date of mailing (day/month/year) 03 November 2003 (03.11.03)	·	担当	· 大	
Applicant's or agent's file reference 020026PCT	IMPORTANT NOTIFICATION			
International application No. PCT/JP03/09344	International filing date (day/mont 23 July 2003 (23.07.03)	International filing date (day/month/year) 23 July 2003 (23.07.03)		
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 24 July 2002 (24.07.02)			

Applicant

DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. et al

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- 2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
24 July 2002 (24.07.02)	2002-215169	JP .	12 Sept 2003 (12.09.03)
16 July 2003 (16.07.03)	2003-275219	JР	12 Sept 2003 (12.09.03)
16 July 2003 (16.07.03)	2003-275222	JP	12 Sept 2003 (12.09.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

PETRESKA Gorica

Telephone No. (41-22) 338 9999

005944459

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Form PCT/IB/304 (July 1998)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the	e images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK I	BORDERS
☐ IMAGE (CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED T	TEXT OR DRAWING
☐ BLURRE	D OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWE	D/SLANTED IMAGES
☐ COLOR (OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SO	CALE DOCUMENTS
☐ LINES O	R MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERE	NCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
	·

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.